

Treball de Fi de Grau  
**Enginyeria Química**

## **Desenvolupament d'una imprimació per polipropilè sense pretractament superficial**

**MEMÒRIA**

<b>Autor:</b>	Judit Borràs Vicente
<b>Director/s:</b>	Omar Ibrik Ortega
<b>Ponent:</b>	Jose Ignacio Iribarren Laco
<b>Convocatòria:</b>	Gener 2016



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



## Resum

El polipropilè és un dels materials termoplàstics més utilitats en l'automoció per les seves propietats mecàniques i químiques. No obstant, en el procés de pintat d'aquest polímer és imprescindible una fase de pretractament superficial per assegurar una bona adherència entre el recobriments i el material. Aquesta falta d'adherència és conseqüència de la baixa polaritat del polipropilè, i és necessari augmentar la seva tensió superficial abans de ser pintat.

El departament de recobriments de l'empresa multinacional Zanini Auto Group, s'ha plantejat desenvolupar una imprimació que solucioni aquest inconvenient sense la necessitat de pretractar la superfície. A part d'obtenir una bona adherència entre el recobriments i el suport, ha de proporcionar un bon cobriment superficial per ocultar possibles imperfeccions generades en el procés d'injecció i es necessari que es pugui repintar.

Per assolir aquests objectius, primer de tot s'ha realitzat un estudi de mercat per cercar productes d'interès. En funció d'aquests, s'han formulat noves imprimacions o s'ha complementat la que actualment existeix a l'empresa Zanini. Un cop preparades i aplicades a una cabina de pintat, les plaques de polipropilè pintades s'han sotmès a diversos assaigs per validar les seves prestacions. Aquestes proves es realitzen d'acord amb les especificacions que marca un dels principals fabricants d'automoció; si es superen les proves, es conclou que la imprimació compleix les característiques exigides i per tant, pot ser homologada.

De les formulacions estudiades, cap ha passat la totalitat dels assaigs als que han estat sotmeses les plaques, però s'han obtingut diferències interessants entre elles que possibiliten la definició d'accions properes per tal de seguir treballant en aquest estudi.



# Sumari

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI</b>	<b>3</b>
<b>1. GLOSSARI</b>	<b>5</b>
<b>2. PREFACI</b>	<b>7</b>
2.1. Presentació de la companyia.....	7
2.2. Origen i motivació del projecte .....	8
<b>3. INTRODUCCIÓ</b>	<b>11</b>
3.1. Objectius del projecte .....	11
3.2. Abast del projecte .....	11
<b>4. MARC TEÒRIC</b>	<b>13</b>
4.1. Recobriments en l'automoció .....	13
4.1.1. Imprimació .....	14
4.2. Química de les resines acríliques hidroxilades .....	15
4.2.1. Química dels sistemes a base de poliuretans.....	17
4.3. El polipropilè.....	20
4.3.1. Història .....	20
4.3.2. Propietats, estructura i obtenció .....	21
4.3.3. Tractaments per augmentar la tensió superficial .....	24
<b>5. DESENVOLUPAMENT DE L'ESTUDI</b>	<b>27</b>
5.1. Recerca de productes d'interès .....	27
5.2. Metodologia.....	27
5.2.1. Preparació i caracterització .....	28
5.2.2. Aplicació manual .....	31
5.2.3. Aplicació automàtica .....	32
5.2.4. Adherència qualitativa i quantitativa .....	33
5.2.5. Determinació angle de contacte .....	36
5.2.6. Proves estàndard d'automoció .....	38
5.3. Imprimacions formulades.....	42

5.3.1. Imprimació Zanidur 2923 .....	42
5.3.1.1. Característiques generals .....	42
5.3.1.2. Formulacions .....	44
5.3.2. Formulacions resina B .....	46
<b>6. ANÀLISI DE RESULTATS .....</b>	<b>51</b>
6.1. Adherència qualitativa-quantitativa .....	51
6.2. Angle de contacte .....	57
6.3. Proves estàndard d'automoció .....	60
6.4. Correlació dels resultats .....	65
<b>7. IMPACTE ECONÒMIC .....</b>	<b>67</b>
7.1. Comparativa econòmica de les imprimacions formulades .....	67
7.2. Cost del projecte .....	68
<b>8. IMPACTE AMBIENTAL .....</b>	<b>71</b>
8.1. Gestió de residus .....	71
8.2. Emissions de COV .....	71
8.3. Emissions de gasos contaminants .....	74
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>75</b>
<b>ACCIONS PROPERES .....</b>	<b>77</b>
<b>AGRAÏMENTS .....</b>	<b>79</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>81</b>
<b>ANNEXOS .....</b>	<b>87</b>

# 1. Glossari

ABS: acrilonitril butadiè estirè. Plàstic termoplàstic molt resistent al impacte i molt utilitzat en automoció.

Compostos Orgànics Volàtils (COV): compostos orgànics que tenen una elevada pressió de vapor (0,01 kPa o més) a temperatura ambient (293 K), o que tenen una volatilitat equivalent en les condicions particulars d'ús. Durant el procés de secat passen de la pintura a l'atmosfera.

Copa Ford 4 (CF4): utensili que s'utilitza per mesurar la viscositat (en segons).

CPO: poliolefina clorada.

Cross-cut: mètode de determinació d'adherència mitjançant un tall d'encreuat amb un utilitatge format per varies ganivetes. És un mètode qualitatiu o visual.

Curat: fa referència al procés d'assecat i enduriment del vernís. Existeixen curats tèrmics (on s'aplica temperatura, per exemple en una estufa de convecció), curats per radiacions (per exemple radiació ultraviolada) i curats per processos elèctrics.

Flash Off: temps durant el que les peces s'assequen a temperatura ambient (20-30°C) després d'aplicar una capa del recobriment.

Joint-venture: tipus d'acord comercial d'inversió conjunta, a llarg termini, entre dos o més empreses. Aquest tipus de contracte es caracteritzen perquè les empreses comparteixen coneixements i els mateixos objectius finals. Es defineix com a aliança estratègica o comercial o com empresa conjunta.

Know-how: expressió anglosaxona que significa conjunt de coneixements tècnics i administratius que són indispensables per conduir un procés comercial i que no estan protegits per una patent però són determinants per l'èxit comercial d'una empresa.

OEM: abreviació de "original equipment manufacturer", traduït seria fabricant d'equipament original. Una empresa es denomina OEM quan manufactura productes que després són comprats per una altra i venuts al detall sota la marca de l'empresa compradora.

Ozó troposfèric: gas incolor de fórmula química,  $O_3$ . És un contaminant secundari, és a dir, és el producte de reaccions fotoquímiques amb intensa llum solar entre contaminants primaris com l'òxid de nitrogen o els COV.

PA: poliamida

PP: polipropilè.

Quadern de càrregues: llistat de proves específiques que ha de superar una peça amb o sense els seus recobriments pertinents, per tal de ser homologada. Cada fabricant de cotxes té el seu quadern de càrregues específic per cada tipus de peça, segons si es d'interior o d'exterior, si va recoberta o no, o segons el tipus de funció que exerceix.

Reticulació: és una reacció química present en la química dels polímers i implica la formació d'una xarxa tridimensional formada per la unió de diferents cadenes polimèriques.

Tant per cent de no volàtils (% NV): és el tant per cent de sòlids que conté una substància sense tenir en compte els dissolvents.

## 2. Prefaci

### 2.1. Presentació de la companyia

Zanini és una empresa multinacional catalana, fundada al 1965 per un grup Italià i adquirida poc temps després per l'empresari català Conrad Torras. Disposa d'una experiència de 50 anys en el desenvolupament i la fabricació de components de plàstic per a la indústria de l'automòbil. És líder mundial en el segment d'embellidors de roda, una de cada cinc tapaboques produïdes al món és fabricada en aquesta empresa.(1)

L'equip de Zanini està format per més de 750 persones, treballant en més de 7 països de 3 continents (Europa, Amèrica i Àsia). Actualment els centres de treball són: oficines generals a Espanya, oficines tècnic-comercials a Estats Units, Brasil, Xina, Alemanya i Japó, així com 7 plantes de producció a França, República Txeca, Espanya, Estats Units, Mèxic i Brasil. Recentment, al 2013, es van establir dues "joint-venture" amb una empresa a la Índia i una altra a Rússia, i al 2014, es va iniciar la producció a la nova planta de Xina, Changzhou. (Figura 2.1)



Figura 2.1. Presència mundial de Zanini (2)

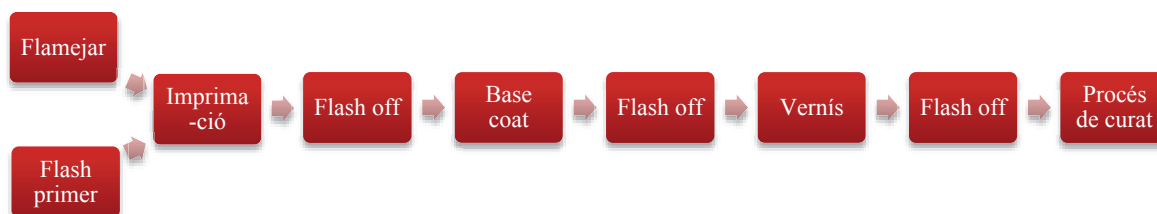


L'edifici central està situat a la localitat de Parets del Vallès (Barcelona), així com la primera planta productiva de la que es va disposar.

Totes les plantes de Zanini disposen de zona d'injecció i d'àrea de pintat. La planta de Parets a més a més, disposa d'una fàbrica de producció de pintures que abasteix a tota la resta del grup. Així doncs, Zanini injecta les peces, fabrica les pintures i pinta les peces, tancant gran part del procés dins de la pròpia companyia.

## 2.2. Origen i motivació del projecte

Actualment, en el mercat especialitzat en pintures pel sector de l'automoció, no estan massa desenvolupades les imprimacions que s'adhereixin directament al polipropilè. A l'empresa Zanini, per tal de pintar peces injectades amb aquest material i assegurar una bona adhesió, s'aplica una capa nanomètrica de flash primer per activar químicament la superfície, tal i com es representa en el següent esquema, o si es disposa d'una flamejadora en el procés de pintat, es flamegen les peces per generar radicals lliures a la superfície. [Figura 2.2]



*Figura 2.2. Procés de pintat actual per a peces de PP*

En aquesta etapa es generen certs problemes, els quals es vol aportar una solució genèrica optimitzant el procés de pintat. Primer de tot, no totes les plantes Zanini disposen d'una flamejadora, aleshores s'ha d'aplicar la capa de flash primer que, al ser una capa tant fina, no dóna el cobriment requerit per ocultar els defectes d'injecció. En segon lloc, es necessita aplicar una capa d'imprimació ja que si no, es requeriria molta capa base per tal de que el color del polipropilè no es vegi reflectit en el color desitjat per a l'acabat estètic de la peça.

La finalitat d'aquest projecte, es resoldre els inconvenients anteriors desenvolupant una o més imprimacions que s'adhereixin directament a la superfície d'aquest material optimitzant el procés de pintat suprimint la primera etapa del procés actual, com s'observa a la Figura 2.3.



*Figura 2.3 Procés de pintat òptim per a peces de PP*



## 3. Introducció

### 3.1. Objectius del projecte

L'objectiu general d'aquest projecte és desenvolupar una imprimació per polipropilè, sense la necessitat d'un pretractament superficial per assegurar una bona adherència entre el recobrint i el material.

Els objectius específics a complir són els següents:

- ❖ Analitzar l'adherència entre la imprimació i el substrat de cada formulació, la capacitat de ser re-pintables i d'anivellació de la superfície minorant els defectes d'injecció.
- ❖ Fer passar part del quadern de càrregues d'un dels principals OEM del mercat per assegurar que compleix les propietats requerides.
- ❖ Realitzar una comparativa de costos entre els productes per determinar quines imprimacions són viables econòmicament per a la companyia.
- ❖ Realitzar un estudi del impacte ambiental calculant les emissions de compostos orgànics volàtils de cada imprimació.

### 3.2. Abast del projecte

Dins de l'abast del projecte s'inclou:

- ❖ Realitzar un estudi de mercat per tal d'introduir nous productes per formular imprimacions amb les característiques desitjades.
- ❖ Formular, preparar i aplicar les imprimacions desenvolupades en una cabina de pintat.
- ❖ Aprofundir el coneixement de la química dels productes utilitzats.

- ❖ Realitzar les proves pertinents per avaluar les propietats requerides per a la imprimació. Els assajos s'han realitzat internament si es disposa de l'equip pertinent i s'han hagut d'externalitzar els que no.
- ❖ Avaluar i extreure conclusions dels resultats obtinguts.
- ❖ Estudiar el impacte econòmic (costos i viabilitat) i mediambiental.

No s'inclou dins l'abast del projecte:

- ❖ Realitzar totes les proves del quadern de càrregues per homologar la imprimació. Moltes de les proves del quadern de càrregues de OEMs són de llarga durada i tenen un cost elevat. Per tant, en aquest estudi només es tenen en compte les proves d'adherència inicial, de resistència a la calor i a la humitat i de neteja a alta pressió de la casa Renault.
- ❖ Portar els productes desenvolupats a la línia de pintat per l'alt cost que suposarien les proves a realitzar.

## 4. Marc teòric

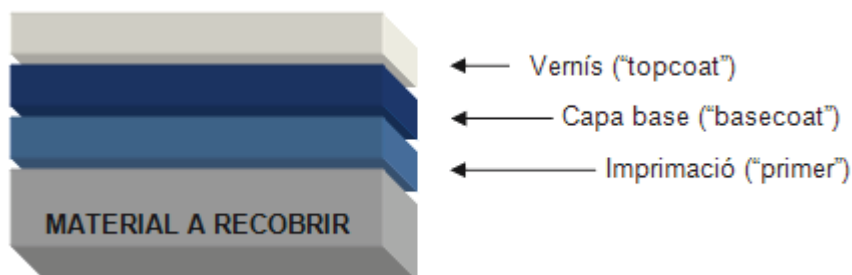
### 4.1. Recobriments en l'automoció

Un recobrint o pintura líquida és una mescla heterogènia de productes dispersats a través d'un fluid anomenat vehicle. Una vegada aplicada i seca es transforma en una pel·lícula sòlida i continua, adherida a la superfície del material.(3)

La composició genèrica d'un recobrint pot constar de la totalitat o parcialitat d'aquests components, cada un dels quals té una funció determinada:

- ❖ Resina: és el vehicle aglutinant del sistema dispers, la seva funció és aportar propietats fisicoquímiques al recobrint i mantenir units la resta de components presents a la fórmula.
- ❖ Pigments: compostos orgànics o inorgànics que proporcionen color i poder de cobrint. Poden trobar-se com a partícules sòlides o en base pigmentaria, que consta de la partícula sòlida prèviament dispersada en una resina amb ajuda de dissolvent.
- ❖ Dissolvents: productes orgànics o aigua que dilueixen la resina i regulen la velocitat d'evaporació. No formen part de la capa final però aporten a la pintura una viscositat òptima segons el mètode d'aplicació i ajuden en la dispersió dels components en el sistema; és el vehicle volàtil.
- ❖ Càrregues: productes generalment de naturalesa inorgànica que aporten matèria sòlida i provoquen una variació de les característiques finals de les pintures. Afecten en altres factors com la reologia, viscositat i milloren el rendiment del cobrint dels pigments.
- ❖ Additius: productes dosificats en petites quantitats per facilitar el procés de fabricació de la pintura, aportar característiques i condicions concretes, tant en la pintura com en el recobrint final, i estabilitzar el producte en el període d'emmagatzematge.

En l'automoció, els principals objectius a assolir a l'hora de recobrir un material és aconseguir una aparença i brillantor concretes, protegir les peces de les condicions climàtiques en les que es veuen exposades i del deteriorament del material al llarg del temps. Les capes que formen part del sistema de recobriment al complet s'anomenen imprimació, capa base ("base coat" en anglès) i vernís. A continuació una representació de la distribució d'aquestes capes, Figura 4.1:



*Figura 4.1. Representació de les capes d'un recobriment*

La imprimació (en anglès, "primer") és la primera capa que es diposita sobre la superfície del material a recobrir, és la base adherent on s'assenten les posteriors capes de pintura. Més endavant, s'endinsarà en les característiques i funcions d'aquesta capa.

La capa base, traduït del anglès "base coat", és la que proporciona el color i l'aspecte a la peça a recobrir. S'aplica sobre la capa d'imprimació o directament sobre la superfície del material, en cas de ser possible.

Finalment, el vernís ("top coat" en anglès), d'aparença generalment transparent, és l'última capa del sistema; la que protegeix les dues capes anteriors i al material de la llum ultraviolada, de l'abradió i dels atacs químics. (4)

#### **4.1.1. Imprimació**

La imprimació, com s'ha esmentat anteriorment, és la primera capa que es diposita sobre la superfície d'un material. El sistema de recobriment complet és totalment dependent a la imprimació i això implica unes determinades característiques de protecció i aspecte que s'han de tenir en compte a l'hora de formular-les.

Proporciona la primera aportació de color, permet igualar i compensar els possibles defectes superficials, proveeix adherència sobre el material i facilita la fixació de la següent capa de pintura. També té la finalitat de protegir el material de la llum ultraviolada, ha de ser capaç

d'absorbir impactes mecànics, per exemple els impactes produïts per la grava, i protegir el material de la corrosió. Donat que els materials plàstics no s'oxiden, com sí ho fan els metalls per efecte de la humitat, les imprimacions per aquests materials no tenen perquè contenir agents anticorrosius.

Actualment, en el mercat, existeixen diferents tipus d'imprimacions per a tot tipus de substrats i sistemes de pintat. Alguns exemples són:

Wash primers (imprimació de neteja): l'objectiu és netejar la superfície de possibles contaminants i promoure l'adherència entre les capes de pintura i el substrat. Es basen en el procés de fosfatat (contenen àcid fosfòric). Es requereix un mínim de capa de 5-10 micres.

Shop primers (imprimació de taller): l'objectiu principal és de promoció de l'adherència i normalment contenen agents anticorrosius o pigments que augmenten la protecció contra la corrosió a curt termini. L'espessor de capa recomanat és de 20-25 micres.

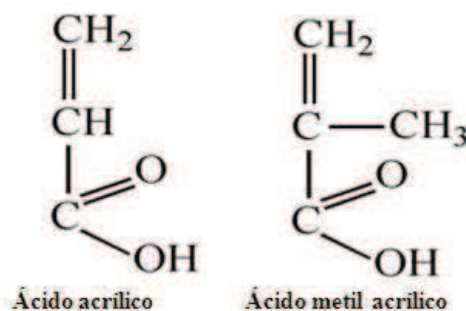
Filler primer or primer surfacers (imprimació de farciment): la finalitat d'aquesta imprimació és omplir els defectes causats per la grava o qualsevol altre material que pugui generar un cert nivell de rugositat a la superfície. També contenen agents anticorrosius que promouen la protecció a llarg termini. El gruix d'aquesta imprimació és major que la de les imprimacions anteriors.

Sealing primer (imprimació de segellat): proporciona aïllament entre capes. Generalment s'utilitzen quan es vol aïllar una capa de massilla que pugui afectar al aspecte final de les capes de pintura posteriors.

## 4.2. Química de les resines acríliques hidroxilades

El terme resina acrílica hidroxilada està vinculat a tots aquells materials que s'elaboren per polimerització de diferents monòmers constituïts per esters dels àcids acrílic i metil acrílic amb alcohols diversos. Aquesta reacció de polimerització és una reacció d'addició a través dels dobles enllaços dels monòmers corresponents, mostrats a la Figura 4.2. (5)





*Figura 4.2. Àcids acrílic i metil acrílic*

Els alcohols que s'usen per esterificar els àcids acrílics i metacrílics poden ser d'alt o baix pes molecular, i a la vegada, mono o polihidroxilats la selecció depèn dels tipus de resina acrílica que es desitgi manufacturar. (6)

Si els alcohols presenten grups funcionals reactius romanents, s'anomenen resines acríliques termotables o reactives. D'altra banda, s'anomenen resines acríliques termoplàstiques o no reactives.

Les primeres generalment són resines amb alt contingut de grups hidroxils lliures aptes per reaccionar amb altres grups presents en la co-resina seleccionada, generant entrecreuaments entre molècules necessaris per aconseguir les propietats mecàniques i químiques desitjades.

Per exemple, el film obtingut a partir de resines acríliques termotables amb isocianats té excel·lents propietats mecàniques i químiques, tenen molt bona resistència a la intempèrie i als agents químics, i addicionalment tenen una capacitat de retenció del color elevada. D'altra banda, proporcionen menys adherència amb el substrat al tenir un alt contingut en hidroxils. Quant major és el contingut d'OH millor és la resistència química del film però pitjor és l'adherència.

Respecte les resines acríliques termoplàstiques que estan constituïdes per llargues cadenes d'hidrocarburs lineals, estan caracteritzades per un elevat pes molecular amb el fi d'obtenir una adequada resistència química i mecànica en forma de pel·lícula. Pràcticament no tenen grups funcionals lliures i els que són presents reaccionen amb components de les capes superiors del recobriments per proporcionar adherència entre elles. Posseeixen estabilitat a la llum, no engrogeixen, aporten una bona resistència al exterior i són de gran duresa. Tot i això, aquestes propietats són inferiors a les que proporciona les

resines acríliques termoestables amb isocianats comentades en l'exemple anterior, i consegüentment, en el sector de l'automoció, no s'utilitzen per formular vernissos ni capes base que estiguin exposats a l'intemperie, però sí per imprimacions.

#### 4.2.1. Química dels sistemes a base de poliuretans

Es designa sota el nom de poliuretà al producte de la reacció de resines hidroxilades amb isocianats.(3) Relacionant amb les resines mencionades en el apartat anterior, les resines acríliques hidroxilades termostables reaccionades amb isocianats formen un sistema poliuretà.

Així doncs, els poliuretans són una família de polímers termostables, que es caracteritzen per tenir cadenes polimèriques entrecruades, formant una xarxa tridimensional. En la seva cadena principal contenen enllaços d'una unitat repetitiva basada en un grup uretà (Figura 4.3). (7)

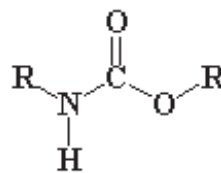


Figura 4.3. Grup uretà

El grup uretà és format a partir de la reacció d'un isocianat amb un grup hidroxil. Per tant, per formar poliuretans són necessaris, com a mínim, diols i diisocianats. La Figura 4.4 exemplifica de manera simplificada, la formació del grup uretà. De la mateixa manera que reaccionen un diol amb un diisocianat, poden reaccionar un poliol amb un poliisocianat formant la xarxa tridimensional característica d'aquests polímers. (8)

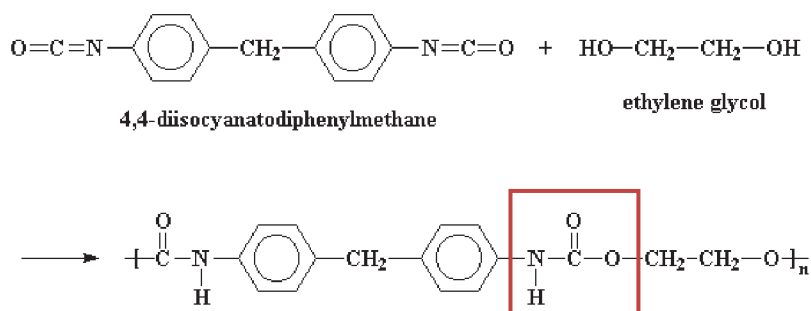


Figura 4.4. Exemple de reacció entre un grup diol i un diisocianat

Els isocianats, com s'ha vist anteriorment, són productes que contenen el grup funcional  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ . S'ha de distingir entre els isocianats alifàtics i aromàtics ja que entre ells existeixen diferències importants en referència a la retenció de la brillantor i del color.

En la fabricació de pintures s'usen dos tipus bàsics de isocianat: els aromàtics amb base en el toluendiisocianat, TDI, i els alifàtics, amb base en el hexametildiisocianat, HDI. (Figura 4.5)

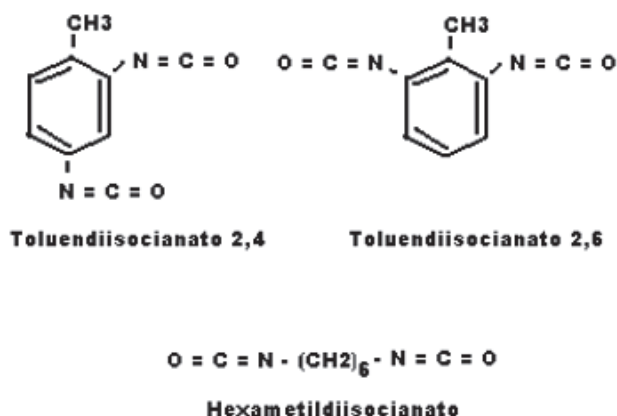


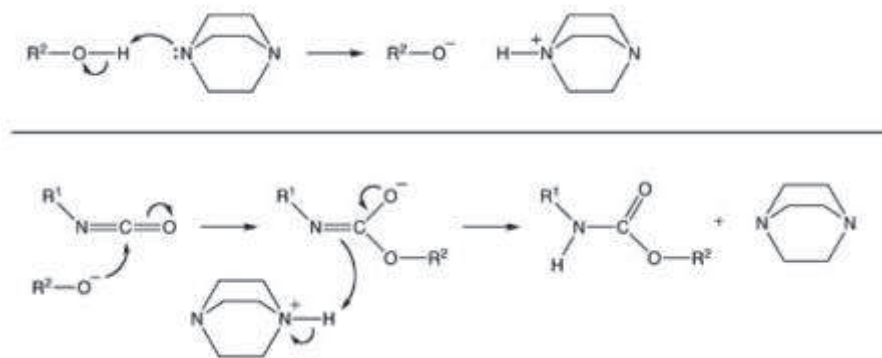
Figura 4.5. Tipus bàsics d'isocianats utilitzats en la formulació de pintures

Com que els isocianats són productes volàtils, altament irritants i poc manejables, es treballa amb di/triisocianats o poliisocianats menys perillosos en la seva utilització.

Els poliisocianats provinents del isocianat del tipus TDI, confereixen una velocitat de reacció mitjana, aporten bones característiques mecàniques i resistència química. No obstant, la retenció de la brillantor és inferior als de tipus alifàtics i engrogueixen.

Pel que fa als poliisocianats del tipus HDI, la velocitat de reacció és inferior i també aporta bones característiques mecàniques i químiques. La retenció de la brillantor és excel·lent i tenen una elevadíssima resistència al engroguiment.

El mecanisme de reacció entre els isocianats i els hidroxils és de poliaddició. A la Figura 4.6 es pot observar els enllaços que esdevenen entre aquests dos components catalitzats amb una amina terciària.



*Figura 4.6. Reacció d'obtenció d'un poliuretà catalitzada amb una amina terciària*

Observant la reacció de formació d'un poliuretà, es poden diferenciar tres fases: (8)

Fase 1: el nitrogen del catalitzador s'enllaça per pont d'hidrogen amb el hidrogen del grup hidroxil.

Fase 2: l'oxigen, al estar carregat negativament, esdevé molt reactiu i reacciona amb el carboni central del grup isocianat ja que aquest es troba escàs d'electrons al estar situat entre dos àtoms molt electronegatius.

Fase 3: el parell d'electrons del doble enllaç entre el C i el N es desplaça conferint una càrrega negativa al nitrogen i l'oxigen es queda carregat positivament. El nitrogen s'enllaça amb l'hidrogen del grup hidroxil, previament enllaçat amb el catalitzador. Aquest es recupera al trencar-se el pont d'hidrogen.

Les propietats del poliuretà són influenciades en gran mesura pel tipus d'isocianat i poliol emprats en la seva elaboració, així com les condicions i temps de reacció. Segments llargs i flexibles del poliol proporcionen elasticitat al polímer i elevades reticulacions esdevenen polímers durs i rígids. Així doncs: (9)

- Cadenes llargues i de baixa reticulació originen polímers molt elàstics.
- Cadenes curtes amb gran quantitat d'entrecreuaments produeixen polímers durs.
- Cadenes llargues i reticulació intermitja donen un polímer útil per a produir espuma.

## 4.3. El polipropilè

### 4.3.1. Història

En el 1862, l'anglès Alexander Parkes (1813 – 1890), buscava substàncies que poguessin donar resultats similars als de la goma en algunes utilitzacions més sol·licitades per la indústria. Estudiant el nitrat de cel·lulosa obtingut en el 1845 per C.F. Shoenbein, Parkes va obtenir un nou material que podia ser utilitzat en el seu estat sòlid, plàstic o fluid. El va anomenar Parkesine i va ser un pas definitiu en el que es pot considerar la matèria plàstica primigènia de la que ha desenvolupat una gran família de polímers que coneixem avui en dia. (10) (11)

Gairebé 100 anys més tard, en el 1954, el químic italià, Giulio Natta (12) seguint els treballs desenvolupats pel químic alemany Karl Ziegler (13) (va desenvolupar en polietilè l'any 1953) va aconseguir obtenir polipropilè, conegut amb les sigles PP, d'estructura molt regular anomenat isotàctic. La seva comercialització en Europa i Nord-Amèrica es va iniciar en el 1957, en aplicacions per estris domèstics. (14)

Els treballs de Natta i Ziegler que van permetre aconseguir polímers d'etilè a partir de les olefines, van obrir el camí per a l'obtenció d'altres polímers. Aquest plàstic, d'estructura semicristalina, superava en propietats mecàniques al polietilè, la seva densitat era la més baixa de tots els plàstics, i el seu preu també era molt baix, no obstant tenia una gran sensibilitat al fred, i a la llum ultraviolada, la qual cosa el feia envellir ràpidament. Per aquest motiu el seu ús es va veure reduït a unes poques aplicacions.

El descobriment de nous estabilitzants a la llum, a la major resistència al fred aconseguida amb la polimerització propilè-etilè, la facilitat del PP a admetre càrregues reforçants conjuntament amb el seu baix preu van esdevenir una gran expansió a la utilització d'aquest material.

L'amplia gama de propietats del polipropilè, el fa adequat per una gran variabilitat d'aplicacions en diferents sectors a més de suposar una alternativa molt més econòmica. En el sector de l'automoció, les principals raons que van portar als fabricants a incorporar plàstics de forma massiva van ser: (15)

- Reducció del pes del vehicle des d'un 17 al 50%, aconseguint augmentar les prestacions finals.
- Major resistència a la fricció en coixinets i casquets.
- Absorció d'impactes sense deformar-se.
- Resistència als productes químics i a la corrosió.
- Combinació amb altres materials per millorar l'estètica del vehicle, a més de la possibilitat de ser pintats.
- Alta maleabilitat, aconseguint així peces més variades i complexes.
- Bones propietats d'aïllament tèrmic, elèctric i acústic.

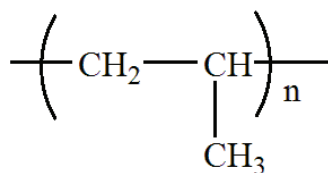
#### 4.3.2. Propietats, estructura i obtenció

El polipropilè (PP) és un polímer termoplàstic d'estructura semicristalina i forma part de la família de les poliolefines. El nom químic segons IUPAC ("International Union of Pure and Applied Chemistry") és poli(1-metiletilè) i la seva fórmula química és  $-(C_3H_6)_n$ .

Propietats destacades: (16)

- Altes prestacions tèrmiques; suporta temperatures al voltant dels 100°C en l'aire i de 140°C en aigua bullint sense deformar-se.
- Baixa densitat.
- Bones propietats mecàniques; alta duresa, resistència a l'abració i rigidesa.
- Excel·lents propietats dielèctriques.
- Alta resistència química, resisteix a la majoria dels àcids, àlcalis i dissolvents orgànics.
- Baix coeficient d'absorció de la humitat.

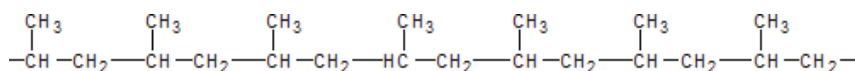
Estructuralment és un polímer vinílic, similar al polietilè, només que un dels carbonis de la unitat monomèrica té unit un grup metil, com s'observa en la Figura 4.7.



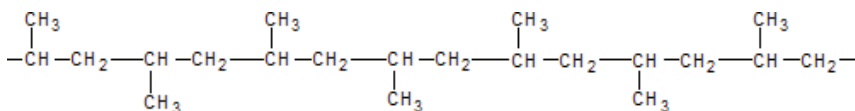
*Figura 4.7. Unitat constitucional repetitiva del PP*

Fabricat de manera industrial, és un polímer lineal, l'espina dorsal del qual és una cadena d'hidrocarburs saturats. Cada dos àtoms de carboni d'aquesta cadena principal, s'hi troba ramificat un grup metil,  $\text{CH}_3$ . Això permet distingir tres formes isòmeres del polipropilè:

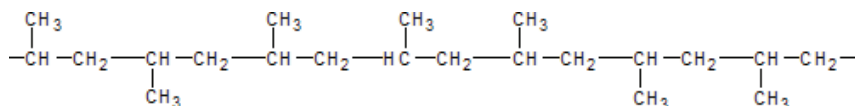
La forma isotàctica, sindiotàctica i atàctica corresponentment:



*Figura 4.8. Polipropilè isotàctic*



*Figura 4.9. Polipropilè sindiotàctic*



*Figura 4.10. Polipropilè atàctic.*

Com s'observen a les figures 4.8, 4.9 i 4.10, aquestes formes de PP es diferencien per la posició dels grups metils respecte a la estructura espacial de la cadena del polímer. Les dues primeres tendeixen a adquirir en estat sòlid una disposició espacial ordenada, semicristalina que confereix al material propietats físiques excepcionals. D'altra banda, la forma atàctica, no segueix cap tipus d'ordre en la disposició dels grups metils. Els processos industrials més utilitzats estan dirigits a la fabricació de polipropilè isotàctic que és el que ha despertat major interès comercial.

El polipropilè es pot obtenir a partir de la polimerització del propilè en presència de catalitzadors metal·locens o catalitzadors Ziegler-Natta. (Figura 4.11). Els primers, són ions metàl·lics amb carrega positiva en mig de dos anions ciclopentadienils amb carrega

negativa, com per exemple el  $(C_5H_5)_2Ti$ , conegut com a "titanoceno". En canvi, els catalitzadors Ziegler-Natta contenen un compost organometàl·lic i un metall de transició, per exemple el tetraclorur de titani. (17)



*Figura 4.11. Síntesi del polipropilè*

El mecanisme de polimerització és d'addició ja que el monòmer s'agrega al extrem del creixement de la cadena, raó per la qual el mecanisme també és pot anomenar polimerització per creixement de cadena.

El propilè és el polímer comercial de més baixa densitat i facilitat d'emmotllament. Entre les seves propietats cal destacar el seu alt punt de fusió (no es fon per sota dels  $160^{\circ}C$ ), la gran rigidesa, l'alta resistència a la ruptura i a l'abrasió, les propietats dielèctriques, la superfície brillant i la flotació en aigua. És resistent als àcids, als àlcalis i a la majoria de dissolvents orgànics. Es reescalfa al voltant dels  $100^{\circ}C$ .

Cal destacar que aquest polímer, al ser un termoplàstic, es pot fondre i reutilitzar varies vegades. Factor important, doncs, és respectuós amb el medi ambient. Els termoplàstics, quan s'escalfen, s'estoven (i finalment es liquen) i es tornen a endurir quan es refreden. A nivell molecular, a mesura que augmenta la temperatura disminueixen les forces secundàries (al augmentar el moviment molecular), de tal manera que el moviment relatiu de les cadenes adjacents és més fàcil quan s'aplica un esforç. La degradació irreversible s'observa quan s'eleva la temperatura a un valor massa alt. (18)

Per tal de millorar algunes característiques del material base, normalment, s'afegeixen additius en petites quantitats i pigments que proporcionen altres colors comercialment més interessants. Per exemple, addicionant un 2% del pigment negre fum filtre els raigs ultraviolada i evita la foto-oxidació, i addicionant antioxidants redueixen la oxidació pel calor.



Les seves característiques tècniques poden millorar-se amb fibres reforçants, que augmenten la rigidesa i la duresa, i disminueixen el coeficient de dilatació tèrmica. (19)

El polipropilè utilitzat a l'empresa Zanini i amb el que es realitzaran les proves d'aquest treball és polipropilè reforçat amb un 20% de fibra de vidre i conté pigment negre fum aconseguint unes propietats idònies per a peces d'automòbil. Per tal de consultar totes les propietats del PP d'estudi, estan adjuntes a l'annex A.

#### **4.3.3. Tractaments per augmentar la tensió superficial**

No tots són avantatges al utilitzar el polipropilè per a peces d'un automòbil. Alguns tipus de plàstics, inclòs el PP, no poden pintar-se de forma satisfactòria perquè la seva baixa polaritat impedeix que el recobriment s'adhereixi de forma adequada; la tensió o energia superficial del substrat ha de ser major a la tensió superficial del recobriment. Aquesta baixa polaritat esdevé de la estructura semicristal·lina del polímer.

Per tal d'augmentar l'energia superficial del material i així proporcionar una major adherència de la capa de pintura aplicada, s'han de realitzar pretractaments superficial que originen transformacions en la superfície dels plàstics. Els mètodes per augmentar la polaritat són:

- ❖ Tractament corona: a base de descarregues d'alta tensió.
- ❖ Tractament amb plasma a baixa pressió.
- ❖ Atac amb àcid cròmic en calent.
- ❖ Aplicació d'una solució de benzofenona.
- ❖ Aplicació de radiació d'ultraviolada.
- ❖ Flamejat.
- ❖ Aplicació de solució de poliolefines clorades, abreviades com a CPOs.

Els dos últims mètodes són els més utilitzats tradicionalment. El flamejat consisteix en recórrer la superfície del plàstic amb una flama oxidant, a causa de l'elevada temperatura de la flama succeeix un trencament de les unions C-H en la superfície del material, aquests enllaços trencats reaccionen amb grups oxigenats creant zones hidròfiles necessàries per a l'adherència amb les capes de pintura. En el cas concret del polipropilè, el grup metil  $-CH_3$  s'oxida a  $-CH_2OH$ .

En canvi, l'aplicació d'un promotor d'adherència, com són les solucions de poliolefines clorades, consisteix en dipositar una lleugera capa sobre la superfície de la peça mitjançant polvorització aerogràfica o per immersió. Aquestes solucions de poliolefines clorades creen

dipols que activen la superfície del plàstic, generant una superfície amb bones propietats enfront a la mullabilitat i a l'adherència. Les forces de Van Der Waals són la base de l'adherència. (20)



## 5. Desenvolupament de l'estudi

### 5.1. Recerca de productes d'interès

El punt de partida del desenvolupament d'aquest estudi ha estat la recerca de productes. S'ha realitzat un estudi de mercat en quan productes d'interès per a una nova fórmula o noves formules d'imprimacions per a polipropilè o per complementar la fórmula existent de la companyia Zanini.

Aquests han estat:

- ❖ Resina acrílica hidroxilada termoplàstica per a base solvent amb un copolímer a base de poliolefines clorades. Al llarg del treball se l'anomenarà resina B.
- ❖ Oligomer silà epoxi funcional. Actua com a promotor d'adherència en sistemes poliuretans de dos component en base solvent. Al llarg del treball se l'anomenarà additiu S.
- ❖ Diferents solucions de poliolefines clorades per ser mesclades amb la imprimació de la companyia. S'anomenaran CPO 1 i CPO 2.

Més endavant, després d'explicar la metodologia emprada per a la determinació experimental, es donarà en detall l'ús d'aquests productes i les proporcions necessàries per validar les formulacions plantejades. A més a més, a mesura que es realitzava l'estudi, van sorgir entrebancs que es van solucionar afegint additius complementaris que no formen part de la recerca inicial de productes d'interès.

### 5.2. Metodologia

L'estudi es basa en un primer mètode de preparació i aplicació manual per determinar les formulacions d'imprimacions definitives a analitzar, i un segon mètode de preparació i aplicació automàtica per pintar el sistema de recobriment complet; imprimació, pintura i vernís, per a sotmetre les plaques a unes proves estàndard del sector de l'automoció. La raó per la qual no s'usa sempre el sistema automàtic per a l'aplicació dels recobriments és el temps de preparació necessari per la posada en marxa del sistema. L'aplicació manual permet avançar de manera més ràpida en l'estudi, tot i que sigui difícil assegurar una homogeneïtat en el pintat.

En els següents apartats s'explica la metodologia de preparació i caracterització i les diferents maneres d'aplicació. Un cop pintades les plaques, independentment de l'aplicació, es sotmeten a un flash off de 10-15 minuts a temperatura ambient i un procés de curat a estufa per convecció de 30 minuts a 80°C, temps i temperatura idònia per sistemes poliuretans en el pintat de plàstics. És en aquest últim procés on es generen les reaccions entre els components per acabar entrecreuant les molècules i obtenir un film amb les propietats químiques i mecàniques desitjades. Al acabar el temps de curat en estufa, normalment s'ha efectuat un 60-70% de reticulació i han de passar uns dies post-estufa per acabar assolint el 100%. D'acord amb la metodologia emprada a Zanini, s'esperen 7 dies per assegurar la completa finalització tot i que, generalment, amb 4 dies són suficients.

Tan en la preparació com en l'aplicació manual i automàtica s'han d'utilitzar els equips de protecció individual per tal de protegir la vista mitjançant les ulleres de seguretat, l'aparell respiratori amb una mascareta amb filtres, i la pell, mans i peus amb roba de cotó, guants de làtex i botes antiestàtiques amb protecció en puntera metàl·lica.

### 5.2.1. Preparació i caracterització

S'ha establert una metodologia per la fabricació de les diferents formulacions d'imprimacions per tal de caracteritzar totes les proves i mantenir un control d'aquestes. El material necessari per a la preparació són:

---

Plaques de polipropilè

---

---

Resines, dissolvents, pigments i additius corresponents a cada formulació.

---

---

Balança

---

---

Llaunes de 3kg de capacitat

---

---

Espàtula

---

---

Agitador elèctric

---

---

Pistola de pintat aerogràfic per gravetat

---

---

Robot emulador de pintat aerogràfic

---

---

Cabina de pintat amb circulació continua d'aire

---

Estufa per convecció

---

Les fases del procés de fabricació són:

1. Dispersió: s'homogeneïtzen dissolvents, resines i additius que ajuden a dispersar i estabilitzar la pintura, posteriorment, s'afegeixen en agitació els pigments i les cargues i s'efectua una dispersió a alta velocitat a fi de trencar els agregats de pigments i cargues.
2. Molturació: aquesta fase és present en la formulació anomenada resina B-B i en la formulació Zanidur 2923-012, on el producte de la fase de dispersió no té una mesura de partícula homogeni ni suficientment petit per obtenir les característiques desitjades. La molturació és realitza amb molins de boles d'òxid de zirconi on les partícules no dispersades es trenquen per fricció i percussió. En el cas dels pigments en pols, a major trencament de les partícules major és el color i la intensitat que aporten. Aquesta fase, dura aproximadament 4 hores per 3 kg d'imprimació, el temps és variable en funció de la quantitat de producte a produir.
3. Ajust de la viscositat: consisteix en proporcionar a la pintura un aspecte fluid i ajustar-la a les necessitats de l'aplicació mitjançant diluents.
4. Enduridor: es necessari afegir enduridor a les fórmules que continguin resines acríliques hidroxilades termostables per tal de que els hidroxils presents a la resina reaccionin amb el isocianat d'aquest component generant un entrecreuament entre molècules i obtenir les propietats químiques i mecàniques desitjades.

Per tal de controlar que les fases anteriors s'hagin realitzat correctament i la imprimació compleixi amb les condicions idònies d'aplicació, es caracteritzen la viscositat i el contingut de components no volàtils dels productes fabricats.

- Control de la viscositat amb la copa ford número 4. S'omple la copa ford completament tapant l'orifici de sortida que conté a la part inferior, al destapar es compta el temps, en segons, que tarda en donar-se a terme la primera irregularitat en les propietats del fluid.

La viscositat adequada per la imprimació en qüestió, és 19+/-2 segons en CF4 a 20°C.

S'ha de tenir en compte la temperatura del fluid ja que la viscositat varia seguint la següent taula genèrica per a pintures a l'ús, és a dir, pintures ja diluïdes i a punt per ser aplicades: (Taula 5.1)

	Temperatura (°C)						
Viscositat CF4 (s)	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°
	21	20	19	18	18	17	17
	23	22	21	20	19	18	18
	26	24	23	22	21	20	19
	29	27	26	24	23	22	21
	32	20	28	26	24	23	21
	33	31	29	27	25	23	21

*Taula 5.1. Relació genèrica entre la viscositat i la temperatura (21)*

- Control del contingut de components no volàtils (%NV): es mesuren mitjançant un equip d'analitzador d'humitat electrònic de la casa *Sartorius*, com el de la Figura 5.1 que consta d'una unitat calefactora i un sistema de mesura.

El mètode utilitzat és el de termogravimetria, es defineix com la tècnica que mesura el pes d'una mostra en front el temps, mentre es sotmet a un programa de temperatura controlat. (22)

Per tal de caracteritzar el %NV de les imprimacions, es pesa un gram de producte i s'estén bé per tota la superfície, a continuació s'escalfa durant 10 minuts a una temperatura de 160°C per tal de que els dissolvents presents a la fórmula

s'evaporin. Un cop finalitzat el temps establert, es calcula el percentatge en sòlids que té el producte per diferència de pes.



*Figura 5.1. Analitzador d'humitat electrònic*

### **5.2.2. Aplicació manual**

L'aplicació manual es realitza amb una pistola aerogràfica d'alimentació per gravetat com la que es mostra a la Figura 5.2. La polvorització convencional s'obté mitjançant la mescla d'aire i producte a la sortida de la pistola.

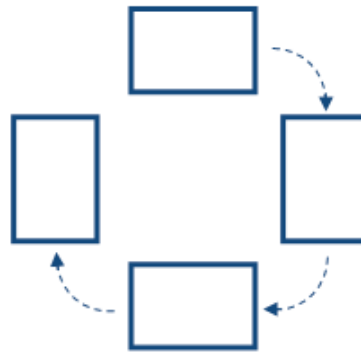


*Figura 5.2. Pistola aerogràfica d'alimentació per gravetat*

Abans de pintar les peces, es netegen amb isopropanol i es bufen amb aire a pressió per tal d'eliminar tota la contaminació que pugui haver adherida a la superfície. Finalment, es regula el cabal i el vano de la pistola segons el gruix de recobriment desitjat. Per a un gruix de  $18 \pm 5 \mu\text{m}$ , es dóna una volta i mitja a la rosca corresponent al cabal i mitja volta a la del vano. S'aplica la pintura a una pressió de 3,5 bar d'atomització dins de la cabina de pintat.

Per tal de recobrir les plaques de la forma més homogènia possible, aquestes es col·loquen en safates sobre un suport giratori i es determinen 4 passades de pintat efectuant girs de  $90^\circ$  tal i com es mostra a la Figura 5.3.





*Figura 5.3. Girs de 90° del suport*

### **5.2.3. Aplicació automàtica**

L'aplicació automàtica es realitza amb un robot dins la cabina de pintat com el de la Figura 5.4. El robot, de la casa FANUC, consta de 6 eixos, d'acceleració ràpida i alta velocitat que garanteix una total homogeneïtat en les plaques pintades.



*Figura 5.4. Robot de pintura FANUC (23)*

Abans de pintar les peces, al igual que en aplicació manual, es netegen amb isopropanol i es bufen amb aire a pressió. Es col·loquen les plaques en safates sobre un suport giratori i es realitzen quatre passades efectuant girs de 90° com en l'aplicació manual. Segons els paràmetres assignats al programa de pintat s'efectua dos cops el pintat per augmentar el gruix de la capa.

La tècnica d'aplicació entre capes és “wet-on-wet”, traduït seria humit sobre humit. Consisteix en aplicar les diferents capes de pintura quan l'anterior es troba en fase d'assecat. Una vegada s'aplica la primera capa, es deixen 15-20 minuts de flash off per a que s'evaporin parcialment els dissolvents. Els avantatges que aporta aquesta tècnica són: millor cohesió entre fases, menor temps de producció, menys consum d'energia i simplificació de les línies de pintat sense que la qualitat de la pintura es vegi perjudicada.

Els paràmetres a determinar en el programa de pintat són el cabal, el vano i l'atomització. Es pinta el sistema de recobriment complet per a sotmetre les plaques a proves estàndard per l'automoció. Els paràmetres aproximats per a cada capa són: (cabal/vano/atomització)

- Imprimació: 0,6/3/3 dues vegades. S'aconsegueix una capa de 20  $\mu\text{m}$ .
- Base coat: 0,8/2/3 dues vegades. S'aconsegueix una capa de 32  $\mu\text{m}$ .
- Vernís: 0,9/2/3. S'aconsegueix una capa de 30  $\mu\text{m}$ .

#### 5.2.4. Adherència qualitativa i quantitativa

La capacitat que té un recobriment o pintura a fixar-se sobre una superfície s'anomena adherència. Per la determinació d'aquesta, s'ha d'aplicar el recobriment amb els espessors de capa reals que s'obtindran en la línia de producció i es respectaran els temps de secat i curat pertinents per assegurar que la pintura adquireix les característiques finals. En aquest projecte, s'usen dos mètodes per a la determinació de l'adherència; el mètode visual, amb el assaig de tall per enreixat o “cross-cut” i el mètode electrònic, amb un mesurador d'adherència KN-10 de Neurtek, com el de la Figura 5.5.



*Figura 5.5 Mesurador d'adherència KN-10 de Neurtek*

El mètode visual, anomenat “cross-cut” en anglès o assaig de tall per enreixat, es regeix per la norma ISO 2409:2013; l'objectiu es avaluar la resistència que ofereix un recobriment de


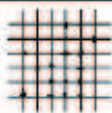

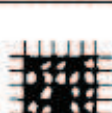
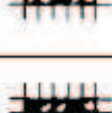
pintura en ser separat del substrat quan es realitza una sèrie de incisions en forma de enreixat quadrat sobre el recobriments, arribant al substrat. S'ha utilitzat una eina de tall manual multifulla com el de la Figura 5.6.



*Figura 5.6. Eina de tall manual multifulla*

El procediment a seguir per a la realització de l'assaig es defineix en els següents 4 passos:

1. Realitzar el primer tall sobre la superfície de la proveta procurant profunditzar fins la superfície del substrat i netejar amb el raspall els despreniments de pintura en l'àrea de les incisions.
2. Realitzar el segon tall perpendicular al primer formant un enreixat i tornar a netejar amb el raspall.
3. Enganxar una cinta adhesiva homologada, segons la norma del client, sobre l'enreixat paral·lelament a una de les direccions d' incisió i arrancar-la violentament generant 60° entre la cinta i la superfície.
4. Avaluar i classificar els resultats de l'assaig segons la següent Taula 5.2:

Categoría	Descripción	Aspecto de la superficie de la zona cuadrículada con presencia de descamación* (Ejemplo para seis incisiones paralelas)
0	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido.	
1	Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada no es superior al 5%.	
2	Se observan desprendimientos del recubrimiento en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada es mayor del 5% pero no mayor del 15%.	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcial o totalmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente en distintas partes de los cuadrados. El área de enrejado afectada es mayor del 15% pero no mayor del 35%.	
4	El recubrimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área de enrejado afectada es mayor del 35% pero no mayor del 65%.	
5	Se observa un grado de desprendimiento superior al de la categoría 4.	—

\* Las figuras son ejemplos para un enrejado dentro de cada categoría. Los porcentajes reflejados se basan en la impresión visual que muestran las imágenes y los mismos porcentajes no serán reproducibles necesariamente mediante imágenes digitales.

Taula 5.2. Classificació de les categories del mètode cross-cut (24)

Aquest assaig s'ha realitzat per tal de determinar les formulacions d'imprimacions finals i optimitzar cada fórmula un cop transcorregudes 24 hores de la finalització del curat i després de 7 dies. Passats aquests 7 dies, es pot assegurar que s'ha assolit un 100% de reticulació de la xarxa tridimensional. Aquells assajos que obtenien una categoria de 0 o 1, de l'anterior Taula 5.2, eren possibles formulacions finals.

Un cop definides aquestes formulacions, s'ha realitzar el mateix assaig sobre el sistema complet de recobriment, és a dir, aplicant imprimació, capa base i vernís sobre les plaques de polipropilè.

A diferència del mètode cross-cut, el mètode electrònic (regit per la norma ISO 4624:2002) permet mesurar la resistència que ofereix el recobriment quan s'aplica un esforç a tracció fins a arribar a una ruptura adhesiva. Es tracta d'un equip amb indicació digital que utilitza unes claveres de 20 mm de diàmetre.

L'assaig es realitza adherint la clavera a la superfície a estudiar mitjançant un adhesiu de dos components. És important escollir bé l'adhesiu ja que, l'adherència entre aquest i la imprimació ha de major que l'adherència entre la imprimació i el polipropilè, per aconseguir la ruptura. Es col·loca el instrument sobre la clavera i mitjançant un gir d'una roda, s'exerceix una força d'arrencament cada vegada major i de manera progressiva. Quan es produeix el despeniment, la pantalla electrònica mostra el valor de la força exercida en el moment del desenganxament. Aquesta prova s'ha de repetir sobre sis muntatges d'assaig per poder calcular la mitjana de les 6 determinacions i expressar el resultat amb aquesta mitjana i el interval.

La lectura de l'equip és expressat en kgf i s'utilitza la següent equació, per claveres de Ø 20mm, per passa les unitats a kgf/cm<sup>2</sup>:

$$\frac{\text{Lectura de l'equip}}{\pi}$$

#### *Equació 5.1. Equació de canvi unitats*

El resultat de l'assaig és l'esforç a tracció necessari per trencar l'adhesió entre la imprimació i el substrat. No s'efectua sobre el sistema complet ja que podria haver-hi, primer, un despeniment entre el base coat i el vernís o entre la imprimació i el base coat abans que el que interessa saber, que és l'adherència entre el polipropilè i la capa d'imprimació.

Respecte la precisió de les mesures, en l'actualitat, no es disposa de dades significatives sobre aquesta i donat l'avaluació subjectiva del moment en que ocorre el despeniment i la naturalesa de la ruptura, les dades de precisió només aporten una indicació sobre la exactitud del mètode.

Tot i això, el mètode es pot considerar adequat per comparar l'adherència de diferents recobriments.

#### **5.2.5. Determinació angle de contacte**

En el procés de mullabilitat, es pot definir un sistema termodinàmic compost per tres fases. Una fase fluida (líquid o vapor), una fase líquida i una fase sòlida. La regió de separació de cada una de les fases rep el nom d'interfase i és una regió de l'espessor de varies molècules, tot i que tradicionalment i per simplicitat, es considerada com una superfície.

La llei de Young-Laplace descriu la relació existent entre la diferència de pressions a ambdós costats d'una interfase i la seva forma geomètrica. (Figura 5.7)

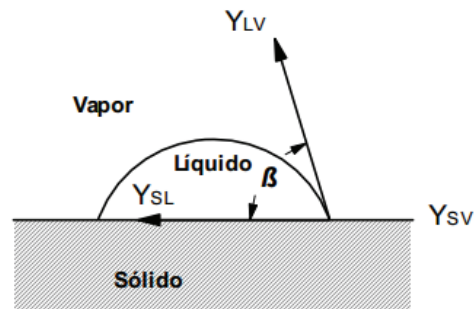


Figura 5.7. Angle de contacte i tensions superficials

L'equació d'aquesta llei dona informació de com s'estén un determinat líquid sobre una superfície sòlida. Aquesta propietat rep el nom de mullabilitat i la magnitud física accessible experimentalment relacionada amb la mullabilitat és l'angle de contacte. Es defineix com l'angle que forma la tangent relaciona l'angle de contacte amb les tensions interfacials del sistema de mullat i s'expressa com:

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{LF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{SF}}$$

Equació 5.2. Relació angle de contacte amb tensions interfacials

On  $\gamma_{SF}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LF}$ , són les tensions interfacials sòlid-fluid, sòlid-líquid i líquid-fluid respectivament i  $\theta_Y$  és l'angle de contacte.

Es considera que un líquid mulla un sòlid quan l'angle de contacte és inferior a 90°. Això només es produeix quan la tensió superficial del líquid és igual o superior a l'energia superficial del substrat. En cas contrari, es diu que tal líquid no mulla el sòlid. Exemples de mullabilitat es poden observar en la següent Figura 5.8:



Figura 5.8. Exemples de mullabilitat d'un líquid sobre una superfície



L'objectiu de realitzar aquests assaigs són:

1. Mesurar l'angle de contacte i l'energia superficial del polipropilè i de les imprimacions formulades utilitzant dos líquids amb tensions superficials dissemblants. S'ha utilitzat aigua (72,8 mN/m) i n,n dimetilformamida (37,9 mN/m).
2. Mesurar la re-pintabilitat de les imprimacions amb mesclades de dissolvents que formen part de la composició de pintures de la fabrica de pintures de Zanini.

Per calcular l'energia superficial, s'ha utilitzat el mètode Owens, Wendt, Rabel and Kaeble (OWRK), que és un dels mètodes universals, són necessaris 2 fluids per a la realització dels càlculs i desglossa l'energia superficial lliure en la part dispersiva i la part polar.

Els assaigs s'han realitzat a l'escola tècnica superior d'enginyeria industrial (ETSEIB, UPC) amb l'equip *Dataphysics oca 20 Contact angle system*, com el de la Figura 5.9.



*Figura 5.9. Equip de mesura de l'angle de contacte*

#### **5.2.6. Proves estàndard d'automoció**

Tota pintura, per tal de ser homologada per un client del sector de l'automoció i poder ser utilitzada, ha de passar una sèrie de proves estandaritzades. Cada client marca unes determinades especificacions que es refereixen a les característiques exigides als recobriments de pintura i varien segons si les peces són d'interior o exterior.

En aquest cas, s'avalua una pintura aplicada a parts plàstiques exteriors. Avaluant les peces de polipropilè que s'injecten i es pinten a Zanini i tenint en compte el temps que requereix cada prova, s'han sotmès les plaques recobertes amb el sistema complet (imprimació, base-coat i vernís) a les proves de la casa Renault (Annex B) següents: (25)

### Adherència inicial

Aquest assaig és el mateix descrit en el l'apartat 5.2.4. *Adherència qualitativa i quantitativa*. Es realitza dos cops al llarg del treball per definir les formulacions finals i aquesta última per comprovar la funcionalitat del recobriment.

### Resistència a la neteja a alta pressió

L'assaig es realitza amb l'equip de la coneguda companyia, Kärcher. La capa de pintura ha de ser ratllada amb un cúter formant una X per marcar la zona d'assaig i crear tensió per forçar l'adherència. Seguidament s'aplica un raig d'aigua a pressió mantenint una distància de 10 cm de la proveta i formant un angle d'incidència de 90°. El cabal, la temperatura de l'aigua i el temps d'incidència estan definits pel client.



*Figura 5.10. Exemple d'equip d'aigua a pressió*

Després de l'assaig es realitza una valoració visual observant tan en la superfície com en la zona de la creu realitzada. En cas de separació, només les característiques descrites en la següent taula 5.3 estan acceptades:

<b>Proves realitzades amb lesions</b>	Categoria 1: descamació d'1 mm d'ample
	Categoria 2 i 3: superfície de descamació total de 10 mm <sup>2</sup>
<b>Proves realitzades sense lesions</b>	Categoria 1: descamació d'1 mm d'ample

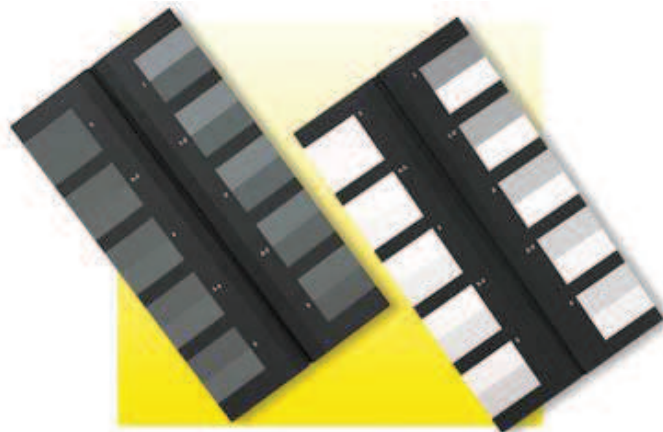
*Taula 5.3. Categories acceptades a la prova de resistència a la neteja a alta pressió*



### Resistència al envelliment per calor

Les plaques pintades es sotmeten a un envelliment d'acord amb el mètode d'assaig de la casa Renault, es ratllen amb una eina de tall multifulla creant una quadrícula com en el mètode d'adherència inicial. El condicionament ha de durar mínim 24 hores a 23°C +/- 2°C amb un 50% +/- 5% d'humitat relativa.

Després de la prova, s'ha d'observar que no hi ha cap variació de l'adherència en la quadrícula prèviament realitzada, que el revestiment no presenti esquerdes ni que la seva aparença s'hagi vist afectada. També, s'ha d'avaluar el contrast d'acord amb la llista d'escala de grisos (segons DIN EN 20105-A02), aquest ha de coincidir amb un índex major o igual a 4. L'escala de grisos és un mètode visual on s'avalua la dissemblança entre el abans i el després de realitzar l'assaig amb les escales de la Figura 5.11. Els índex van del 1 al 5, on 1 manifesta una gran variació del contrast i 5 que no ha patit cap alteració.



*Figura 5.11. Escala de grisos i blancs*

Els canvis de brillantor acceptats són:

- Menor o igual al 5% per a pintures amb vernís brillant.
- Menor o igual al 15% en el cas de pintures sense vernissar, per acabats monocromàtics i satinats.

La brillantor es mesura mitjançant un equip específic, anomenat “brillometro” com el de la Figura 5.12. Un “brillómetro” mesura la reflexió especular. La intensitat de la llum reflectida, es captada per sobre d'un petit marge d'angle de reflexió.



*Figura 5.12. Exemple d'un equip de mesura de brillantor*

### Resistència a la immersió

Se li realitza una incisió al revestiment en forma de X, les longituds de cada tram de la X ha de ser inferior o igual a 5 cm, tenint en compte de no incidir el recobriment a menys d'1 cm de la vorera. Tanmateix, es pot realitzar la incisió com en altres proves, amb la pinta multifulla i crear un enreixat.

Les plaques a analitzar, s'exposen a una immersió durant 3 dies a 50°C d'acord amb el principi del mètode d'assaig estipulat per Renault.

Immediatament després de la exposició, es permet una micro formació d'ampolles del recobriment.

La part sortint del tanc d'immersió, ha d'estar condicionada durant 24 hores a 23°C +/- 2°C i a 50% +/- 5% d'humitat relativa. A continuació, l'aspecte d'aquesta peça es compara a la de la nova mostra.

El color del revestiment no ha d'haver evolucionat, l'adhesió ha de romandre constant i les micro ampolles han d'haver desaparegut.

En canvi, els canvis de brillantor acceptats són:

- Menor o igual al 5% per a pintures amb vernís brillant.
- Menor o igual al 15% en el cas de pintures sense vernissar, per acabats monocromàtics i satinats.

L'objectiu de realitzar aquests assaigs són:

- Determinar l'adherència entre la imprimació i el substrat.
- Determinar l'adherència entre la capa d'imprimació i la capa base. Donant per suposat que aquesta última i el vernís tenen un bon comportament ja que són recobriments utilitzats en peces que manufactura la companyia.

### **5.3. Imprimacions formulades**

Un cop finalitzada la recerca de productes i definida la metodologia a seguir, s'han formulat 5 possibles imprimacions tres de les quals parteixen de la imprimació que actualment l'empresa produeix i utilitza, i dues es formulen a partir de la nova resina trobada en l'estudi de mercat.

#### **5.3.1. Imprimació Zanidur 2923**

##### **5.3.1.1. Característiques generals**

Actualment, a Zanini, s'usa una única imprimació que dóna molt bones prestacions sobre els plàstics amb els quals les peces són injectades, com són ABS, PA (pretractat), PP (pretractat), entre d'altres i és homologada pels clients de l'empresa havent superat totes les proves dels diferents quadern de càrregues.

Les característiques de la imprimació compleixen els objectius del producte en cerca d'aquest projecte exceptuant el bon comportament adherent amb el substrat de PP sense estar activat superficialment, al igual que amb peces de PA. S'anomena Zanidur 2923 i té dues versions, la de color gris fosc 2923-012 i la color gris clar 2923-011. Així doncs, és colora per tal de que el color del propi material a pintar no influeixi en el aspecte final desitjat, té un poder de cobriment necessari per ocultar els possibles defectes d'injecció en el procés de fabricació de les peces, s'adhereix bé a les superfícies dels materials que no necessiten ser activats i sobre el PP i la PA un cop s'han flamejat, i finalment, és re-pintable.

La formulació és la següent: (Taula 5.4)

	Percentatge (%)	Producte
1	58	Resina acrílica hidroxilada
2	5	Resina complementaria
2	5,9	Dissolvents
3	12	Pigment blanc en pols
4	1	Pigment negre en pols
5	18,1	Càrregues

Taula 5.4. Components genèrics de la imprimació Zanidur 2923

La resina emprada és una resina acrílica hidroxilada termostable (denominada resina A al llarg de treball), amb un contingut de d'hidroxils que han de reaccionar amb isocianats per generar el sistema poliuretà. Aleshores, es necessari conèixer el percentatge concret d'enduridor (portador dels isocianats) per generar les reaccions de reticulació del film; aquest percentatge es calcula en funció del contingut d'hidroxils i el contingut de components no volàtils de les resines presents en la formulació:

$$\%End = \left( \sum_{N=1}^N \%resina_N \cdot \frac{\%NV\ resina_N}{100} \cdot \frac{\%OH\ resina_N}{\%CNO_{END}} \right) \cdot \frac{PM_{NCO}}{PM_{OH}} \cdot R_{END-RESINA}$$

Equació 5.3. Càlcul del percentatge d'enduridor necessari

On  $\%End$  és el percentatge necessari d'enduridor,  $\%resina_N$  és la proporció de resina N present a la fórmula,  $\%NV$  resina és el contingut de components no volàtils,  $\%OH$  és el contingut d'hidroxils,  $\%CNO_{END}$  és el contingut d'isocianats a l'enduridor, PM és el pes molecular i, finalment,  $R_{END-RESINA}$  és la relació entre l'enduridor i la resina.

En el cas concret de la imprimació Zanidur 2923-012, es treballa amb un excés d'enduridor (1,25) per tal d'assegurar que tots els hidroxils de les resines bases reaccionin amb els isocianats de l'enduridor. Així doncs, el càlcul de percentatge necessari és:

$$\%End = \left( \left( 58 \cdot \frac{51}{100} \cdot \frac{2}{15} \right) + \left( 5 \cdot \frac{35}{100} \cdot \frac{0,9}{15} \right) \right) \cdot \frac{47}{12} \cdot 1,25 = 12,5\%$$

*Equació 5.4. Càlcul d'enduridor necessari per Zanidur 2923-012*

Els pigments són en pols, per tant, és necessari que la imprimació passi per la fase de molturació, explicada en l'apartat 5.2.1, per homogeneïtzar les partícules dels pigments i les càrregues.

La viscositat un cop afegit un 28% de diluent és de 21 segons a 20°C mesurats en CF4 i un contingut de sòlids del 41,9%.

### 5.3.1.2. Formulacions

1. Resina A + additiu S: l'additiu S està creat preferiblement per interactuar amb l'enduridor del sistema poliuretà a una temperatura determinada durant un temps previ a l'aplicació (entre 3 i 4 dies). La fàbrica de pintures de Zanini, no disposa dels recursos per poder atemperar i emmagatzemar el producte durant el temps requerit i ara per ara, s'utilitza un únic enduridor tant per pintures, com per vernissos i, aquest procés d'interacció amb l'additiu, no és massa viable en la línia de producció; implicaria una neteja de canonades i altres tasques de manteniment que suposarien un alt sobre cost.

No obstant, s'afegeix l'additiu un cop s'ha fabricat la imprimació i, abans de ser aplicat, es mescla amb l'enduridor esperant obtenir part o la totalitat dels avantatges d'aquest additiu.

Les proporcions d'additiu recomanades pel fabricant van del 0,1% al 1%. S'han formulat tres versions, la primera afegint el mínim percentatge recomanat, la segona un 0,5% i la última amb un 1% de l'additiu.

La caracterització per a cada versió: (Taula 5.5)

Paràmetre	Versió 1	Versió 2	Versió 3
Viscositat a 20°C [s]	21	21	21
%NV	41,9	42	42,8

*Taula 5.5. Caracterització de les diferents versions Resina A+Additiu S*

## 2. Resina A + CPO1

Les poliolefines clorades s'han afegit a les formulacions com a diluents de les imprimacions ja que aquestes proporcionen una reducció de la viscositat al igual que els diluents utilitzats normalment. L'avantatge que això comporta és que les resines presents a la fórmula no es veuen modificades en proporció i com que l'enduridor únicament reacciona amb els hidroxils presents en aquestes resines, no s'ha de re-calcular (la quantitat d'enduridor necessari) per a que esdevinguin les reaccions de reticulació.

S'han formulat diverses versions per tal de trobar el límit de funcionalitat, la primera prova d'adherència qualitativa és la que determina la versió definitiva per l'estudi exhaustiu. Aquestes versions són: (Taula 5.6)

Paràmetre	Versió 1	Versió 2	Versió 3	Versió 4	Versió 5
%CPO 1	80	50	30	20	10
Diluent	-	-	20	30	40
Viscositat a 20°C [s]	16	21	19,5	19,3	19
%NV	37,6	36,5	35,96	35,38	35,22

*Taula 5.6. Versions i caracteritzacions de Resina A + CPO1*

## 3. Resina A + CPO2

La CPO1 i la CPO2 són solucions de poliolefines clorades de fabricants diferents, cada una té una determinada proporció de poliolefina desconeguda i el efecte pot ser distint. La proporció de CPO necessària, depèn de la compatibilitat del sistema i de la funcionalitat de la poliolefina clorada mateixa.

Les versions per aquesta imprimació són: (Taula 5.7)

Paràmetre	Versió 1	Versió 2	Versió 3	Versió 4	Versió 5
%CPO 1	50	40	30	20	10
Diluent	-	-	20	30	40
Viscositat a 20°C [s]	18,8	18,72	17,5	17,5	17
%NV	39,28	37,42	34,28	34	33,8

*Taula 5.7. Versions i caracteritzacions de Resina A + CPO2*

### 5.3.2. Formulacions resina B

Les formulacions amb aquesta resina, al ser una acrílica termoplàstica no es necessari afegir enduridor. Tot i això, conté una baixa proporció d'hidroxils lliures per tal de millorar la fixació en la interfase, aquests hidroxils poden crear lligams amb l'enduridor de la capa base, si en conté.

#### 1. Resina B-A

El color d'aquesta imprimació s'ha proporcionat amb bases pigmentaries, per tant, no es necessari passar per la fase de molturació.

En la preparació de les primeres formules va sorgir un entrebanc; una de les càrregues pertanyents a la composició no es dispersava bé en el sistema. Es va solucionar aquest problema, cercant un additiu que ajudés a compatibilitzar tot el sistema, aquest additiu és un dispersant i humectant per a sistemes amb dissolvents. Redueix la viscositat del sistema per fer possible incorporar majors graus de càrregues. En la taula està anomenat com a additiu 1.

Més endavant, es va observar que el film no acabava d'estirar bé i s'observava el defecte de pell de taronja. Aquest és un defecte superficial de la pintura seca que es produeix per falta d'anivellació i dona lloc a un aspecte similar a la pell de taronja. Es pot solucionar amb un additiu de superfície o amb un canvi de dissolvents; es va cercar un additiu de superfície en base de silicona (denominat additiu 2) per reduir la tensió superficial en pintures en base dissolvent. Proporciona una excel·lent humectació del substrat, evita la formació de cràters i millora el lliscament de la superfície.

La composició final està descrita a la Taula 5.8:

	Percentatge (%)	Producte
1	55	Resina B
2	18,7	Dissolvents
3	15	Base pigmentaria blanca
4	3	Base pigmentaria negra
5	7	Càrregues
6	1	Additiu 1
7	0,3	Additiu 2
8	40	Diluent

*Taula 5.8. Composició de la imprimació resina B-A*

Paràmetre	Resina B-A
Viscositat a 20°C [s]	18,38
%NV	28,8

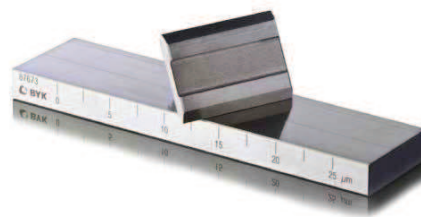
*Taula 5.9. Caracterització resina B-A*



## 2. Resina B-B

En aquest cas, la coloració de la imprimació s'ha proporcionat a partir de pigments en pols i per tal de trencar les partícules i incorporar-les en el sistema ha de passar per una fase de molturació. A petita escala, van ser necessàries 4 hores per a 3 kg d'imprimació.

Per tal de determinar el grau de molinada, és a dir, per arribar a la mida de partícula desitjada (menor de 15 micres), s'utilitza un utensili denominat grindòmetre (Figura 5.13). Aquest mètode d'assaig és ràpid i senzill, determina la presència de partícules i la seva mida.



*Figura 5.13. Grindòmetre, utensili per mesurar la finor de les partícules*

Al passar pel molí, no van sorgir problemes de dispersió i per tant, l'additiu dispersant de la formulació anterior no consta en aquesta composició: (Taula 5.10)

	Percentatge (%)	Producte
1	56	Resina B
2	22,9	Dissolvents
3	12	Pigment blanc en pols
4	1	Pigment negre en pols
5	7,8	Càrregues
7	0,3	Additiu 2
8	30	Diluent

*Taula 5.10. Composició de la imprimació resina B-B*

Paràmetre	Resina B-B
Viscositat a 20°C [s]	18
%NV	33,65

*Taula 5.11. Caracterització de la resina B-B*



## 6. Anàlisi de resultats

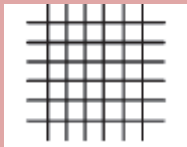
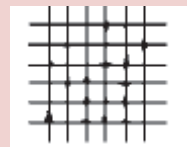

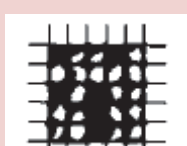
L'anàlisi dels resultats consta d'un primer bloc, on es determinen les formules de les imprimacions definitives realitzant únicament l'assaig d'adherència qualitativa, i un segon bloc on aquestes imprimacions més interessants, s'analitzen més exhaustivament.

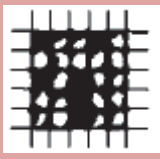
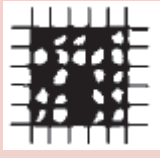
### 6.1. Adherència qualitativa-quantitativa

#### **BLOC 1: Determinació de les formules d'estudi**

Com s'ha comentat en anterioritat, aquest primer bloc ha servit per incloure o descartar les formules plantejades al llarg de l'estudi. L'assaig realitzat és l'adherència qualitativa amb el mètode cross-cut. Al ser un mètode visual, la interpretació dels resultats és bastant subjectiva i poden variar segons la persona que realitzi l'assaig.

La interpretació que s'ha seguit en aquesta prova queda detallada en la següent taula i segueix la classificació de la norma ISO 2409:2013: (Taula 6.1)

CATEGORIA	DESCRIPCIÓ	ASPECTE
GT0	No hi ha despreniment	
GT1	Àrea afectada no més de 5%	
GT2	Àrea afectada entre un 5 i un 10%	
GT3	Àrea afectada entre un 15 i un 35%	

GT4	Àrea afectada entre un 35 i un 65%	
GT5	Despreniment superior a GT4	

*Taula 6.1. Classificació dels resultats de l'assaig cross-cut*

Els assaigs que són classificats com a GT0 o GT1, són resultats acceptats per norma i es pot afirmar que la imprimació proporciona bona adherència amb el polipropilè.

Primer de tot, es va aplicar la imprimació Zanidur 2923-012 sobre polipropilè per veure el comportament d'aquesta i el resultat va ser el de la Figura 6.1. Només va caldre realitzar el test a les 24 hores del pintat ja que la classificació de l'adherència va ser GT5.



*Figura 6.1. Imprimació Zanidur 2923-012 sobre PP*

Un cop aplicades totes les 15 imprimacions formulades, descrites a l'apartat 5.3, els resultats obtinguts en aquest bloc 1 estan recollits a la següent taula: (Taula 6.2)

Imprimacions		24 hores	7 dies
Resina A + additiu S	Versió 1	GT5	GT5
	Versió 2	GT5	GT5
	Versió 3	GT5	GT5
Resina A + CPO1 (10 ≤ % > 20)		GT2	GT2
Resina A + CPO1 (≤ 20%)		GT0-GT1	GT0-GT1
Resina A + CPO2 (10 ≤ % > 30)		GT1-GT2	GT1-GT2
Resina A + CPO2 (≤ 30%)		GT0	GT0
Resina B-A		GT0	GT0
Resina B-B		GT1	GT0-GT1

*Taula 6.2. Taula resum de l'adherència qualitativa*

Alguns dels resultats d'aquest assaig estan representats a continuació:

#### Resina A + Additiu S

Aquests varen ser els resultats obtinguts afegint un 0,1%, un 0,5% i un 1% de l'additiu S a la imprimació Zanidur 2923-012, respectivament. La classificació de totes versions és de GT5. (Figura 6.2)



*Figura 6.2. Resultat de l'assaig d'adherència Resina A + Additiu S*

#### Resina A + CPO1

A continuació, a la Figura 6.3, estan representats en ordre les versions amb un 10%, un 20% i un 30% de poliolefina clorada, les categories de cada assaig són GT2, GT1 i GT0 respectivament. En aquest cas, el desprendiment, curiosament, no es dona en l'enreixat i per això s'ha decidit no classificar amb categories inferiors encara que si aquest s'hagués donat en la quadrícula, hauria obtingut una categoria més baixa.



*Figura 6.3. Resultat de l'assaig d'adherència Resina A + CPO1*

### Resina A + CPO2

Resultats de les versions amb 10%, 20% i 40% de CPO2 classificades amb GT2, GT1 GT0, respectivament i representades a la Figura 6.4. El despreniment torna a donar-se fora la quadrícula al igual que en el cas anterior. Aquest comportament s'intueix que és conseqüència d'una falta d'homogeneïtat en el sistema, així que, ens trobem que en alguns punts hi ha bona adherència (hi ha poliolefina clorada present) i en canvi, en altres no. S'observa que a major quantitat de CPO major és la homogeneïtat del sistema i l'adherència millora significativament.

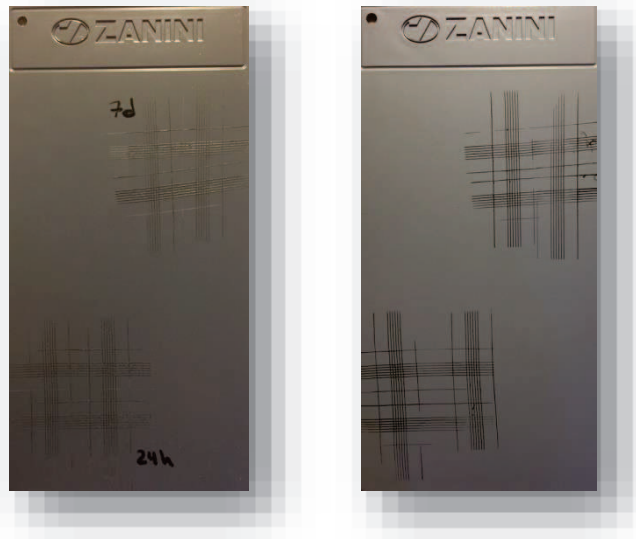


*Figura 6.4. Resultat de l'assaig d'adherència Resina A + CPO2*



### Resina B-A i Resina B-B

Les imprimacions formulades amb la resina B, no han patit cap despreniment com s'observa en la Figura 6.5, i per tant estan categoritzades com a GT0.



*Figura 6.5. Resultats de l'assaig d'adherència Resina B-A i B-B*

Concloent el bloc 1, cap de les versions plantejades de la imprimació Resina A + additiu S passa l'assaig i per tant queda descartada per ser analitzada en el bloc 2. En el cas de les imprimacions que contenen poliolefines clorades, s'ha decidit no agafar el límit de funcionalitat per mantenir un marge de seguretat. Així doncs, per la que conté CPO1 s'afegeix un 30% i amb CPO2 s'afegeix un 40% per a ser estudiades en el bloc 2. Les resines B-A, B-B passen l'assaig sense cap dificultat i per tant són incloses en l'estudi exhaustiu.

Així doncs les formulacions definitives per l'estudi intensiu són:

1. Resina A + 30% CPO1
2. Resina A + 40% CPO2
3. Resina B-A
4. Resina B-B

## **BLOC 2: Adherència quantitativa**

S'ha realitzat la prova a les 5 formulacions definitives al laboratori del departament d'enginyeria química de l'ETSEIB. Per falta de temps i claveres, s'han col·locat dues d'elles a cada imprimació, en comptes de les 6 mínimes requerides, i per tant els resultats, sols aporten una idea del comportament de cada imprimació al aplicar-li un esforç a tracció progressiu. (Taula 6.3)

	Lectura de l'equip [kgf]	Clavera $\varnothing$ 20mm [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Pressió [MPa]
<b>Resina A + CPO1</b>	51	16,23	1,59
<b>Resina A + CPO2</b>	46	14,64	1,44
<b>Resina B-A</b>	63	20,05	1,97
<b>Resina B-B</b>	56	17,82	1,75

*Taula 6.3. Resultats de la lectura de l'equip d'adherència*

Els resultats obtinguts en aquesta prova no ens han proporcionat molta informació ja que tots els resultats són molt propers entre ells i això fa no poder destacar cap imprimació per sobre les altres. No es mostren diferències significatives d'adherència però s'intueix que les imprimacions amb la resina A ronden als 1,5 MPa per poder arribar a la ruptura adhesiva i les imprimacions amb la resina B, als 2 MPa. Aquests resultats, fan deduir que la resina B té major afinitat amb el polipropilè.

## **6.2. Angle de contacte**

Recordant els objectius d'aquest assaig :

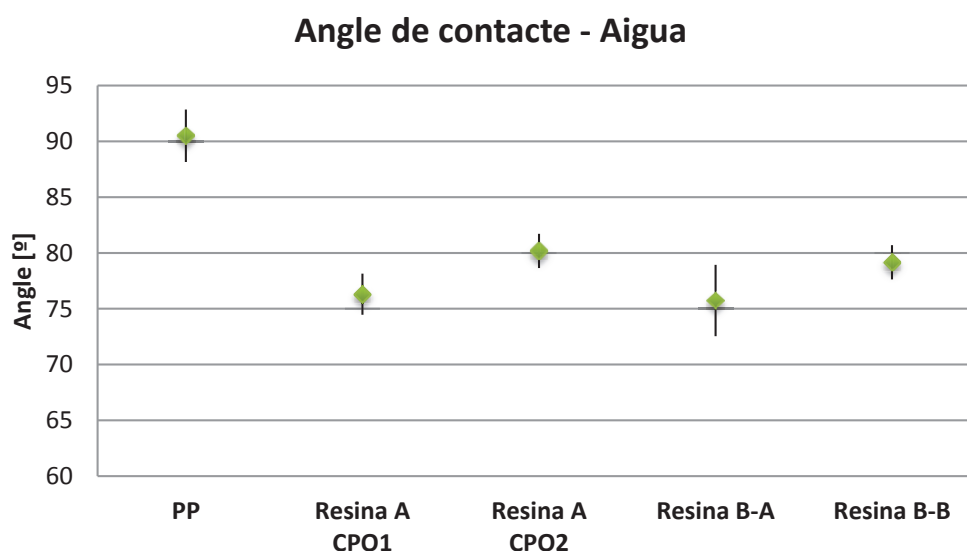
1. Mesurar l'angle de contacte i l'energia superficial del polipropilè i de les imprimacions formulades.
2. Mesurar la re-pintabilitat de les imprimacions amb mesclures de dissolvents Zanini.

S'han pres 20 mostres de l'angle de contacte de cada líquid sobre les 5 superfícies de la Taula 6.4 i s'ha calculat l'energia superficial amb el mètode OWRK: (Taula 6.4)

	Angle contacte aigua [°]	Angle contacte DMF [°]	Energia superficial [mN/m]
<b>Polipropilè</b>	90,50 ± 2,35	68,95 ± 6,27	18,94
<b>Resina A CPO1</b>	76,3 ± 1,84	22,9 ± 2,8	35,25
<b>Resina A CPO2</b>	80,18 ± 1,54	16,19 ± 1,22	35,90
<b>Resina B-A</b>	75,74 ± 3,2	10,32 ± 1,9	37,21
<b>Resina B-B</b>	79,16 ± 1,53	8,9 ± 2,29	36,98

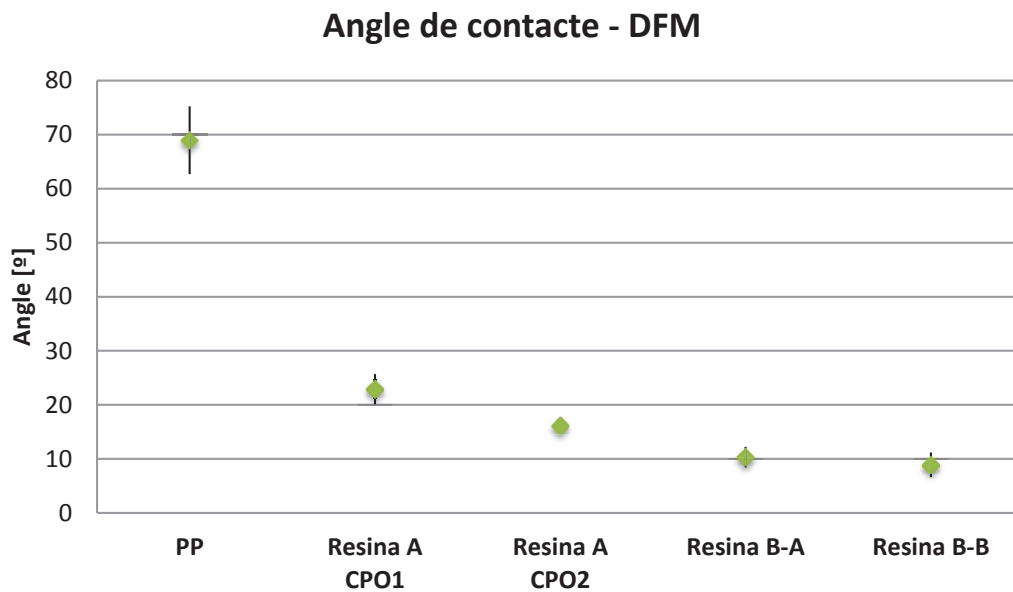
*Taula 6.4. Resultats de l'angle de contacte i energies superficials*

Per tal de poder observar amb més claredat les diferències entre els resultats, es representen els valors en les dues gràfiques següents: (Gràfic 6.1) (Gràfic 6.2)



*Gràfic 6.1. Angle de contacte de l'aigua sobre PP i imprimacions*

Observem que la imprimació anomenada resina B-A, és la que presenta millor mullabilitat amb l'aigua. El polipropilè forma un angle major de 90°, valor que ens indica que l'aigua no mulla el sòlid i en canvi, amb les 4 imprimacions els angles obtinguts volten pels 75-80°.



*Gràfic 6.2. Angle de contacte del DFM sobre PP i imprimacions*

Amb la dissolució de N,N-dimetilformamida ens trobem que totes les imprimacions presenten un angle de contacte dràsticament més baix que el polipropilè; i la que millor mullabilitat proporciona és la Resina B-B.

La conclusió que s'arriba mitjançant aquest assaig és que, clarament, les imprimacions d'estudi proporcionen una adherència molt major amb la capa posterior (base coat) que el polipropilè. Ressalten lleugerament les imprimacions que contenen la resina B proporcionant més mullabilitat, com s'ha observat amb els angles de contacte DFM.

Els angles de contacte obtinguts amb la mescla de dissolvents que s'utilitzen a Zanini per a la formulació de base coats, no s'han pogut mesurar ja que aquests eren menors de 5° i l'equip no podia calcular-los amb precisió i es generaven errors. Aquests resultats, confirmen les afirmacions anteriors de l'augment d'adherència que proporcionen les imprimacions d'estudi amb les capes posteriors a aquesta, enfront el polipropilè.

### 6.3. Proves estàndard d'automoció

Les proves escollides el quadern de carregues de la casa Renault han estat sotmeses a les 6 imprimacions definides, els resultats es mostren a continuació:

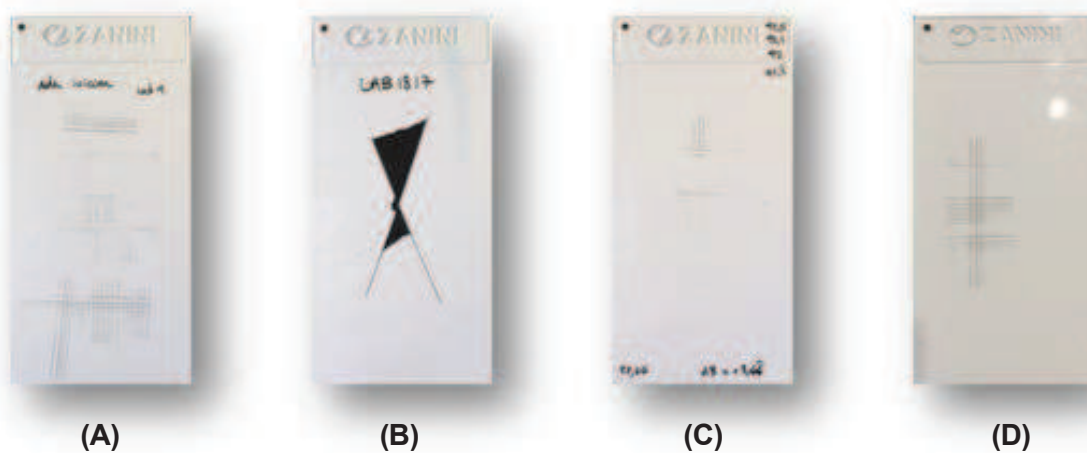
#### Resina A + CPO1

	Característiques		Exigències	Valors LAB.Zanini
<b>Adherència inicial (A)</b>	-		GT0 o GT1	<b>GT1</b>
<b>Resistència neteja a alta pressió (B)</b>	65bar		Categoria 1: descamació 1 mm d'ample	<b>Categoria 2/3 amb descamació de 1200-1634 mm<sup>2</sup></b>
	70°C			
	100mm		Categoria 2 i 3: descamació ≤ 10mm <sup>2</sup>	
	30segons			
	Amb lesions			
<b>Resistència envelliment per calor (C)</b>	7dies a 85°C	Aspecte	Correcte	<b>Correcte</b>
		Contrast	≥4 escala de grisos	<b>5</b>
	+24h a 23°C	Brillantor	≤15%	<b>3,6%</b>
		Adherència	GT0 o GT1	<b>GT1</b>
<b>Resistència immersió (D)</b>	3 dies 50°C	Aspecte	Correcte	<b>Correcte</b>
		Contrast	≥4 escala de grisos	<b>5</b>
	+24h a 23°C	Adherència	GT0 o GT1	<b>GT1</b>

Taula 6.5. Resultats de les proves per a Resina A+CPO1

A la Figura 6.6 hi figuren les plaques resultants de cada prova sent:

- (A) Adherència inicial
- (B) Resistència a la neteja a alta pressió
- (C) Resistència a l'envelliment per calor
- (D) Resistència a la immersió



*Figura 6.6. Plaques Resina A+CPO1 després d'assaigs*

Resina A + CPO2

	Característiques		Exigències	Valors LAB.Zanini
Adherència inicial (A)	-		GT0 o GT1	GT1
Resistència neteja a alta pressió (B)	65bar		Categoria 1: descamació 1 mm d'ample	Categoria 2/3 amb descamació de 800- 1125 mm <sup>2</sup>
	70°C			
	100mm		Categoria 2 i 3: descamació ≤ 10mm <sup>2</sup>	
	30segons			
	Amb lesions			
Resistència envelliment per calor (C)	7dies a 85°C	Aspecte	Correcte	Correcte
		Contrast	≥4 escala de grisos	5
	+24h a 23°C	Brillantor	≤15%	0,9%
		Adherència	GT0 o GT1	GT1
Resistència immersió (D)	3 dies 50°C	Aspecte	Correcte	Correcte
		Contrast	≥4 escala de grisos	5
	+24h a 23°C	Adherència	GT0 o GT1	GT1

Taula 6.6. Resultats de les proves per a Resina A+CPO2

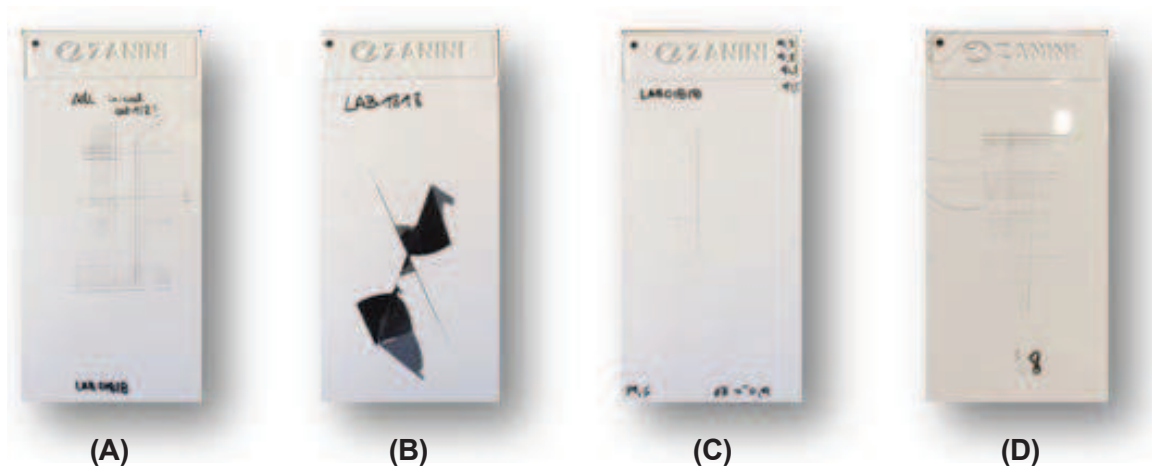


Figura 6.7. Plaques Resina A+CPO2 després d'assaigs

Resina B-A

	Característiques		Exigències	Valors LAB.Zanini
<b>Adherència inicial (A)</b>	-		GT0 o GT1	<b>GT1</b>
<b>Resistència neteja a alta pressió (B)</b>	65bar 70°C 100mm 30segons Amb lesions	Aspecte	Categoria 1: descamació 1 mm d'ample	<b>Categoria 1 amb descamació de 7-8 mm</b>
		Contrast	Categoria 2 i 3: descamació $\leq 10\text{mm}^2$	
<b>Resistència envelliment per calor (C)</b>	7dies a 85°C	Aspecte	Correcte	<b>Correcte</b>
		Contrast	$\geq 4$ escala de grisos	<b>5</b>
	+24h a 23°C	Brillantor	$\leq 15\%$	<b>1,6%</b>
		Adherència	GT0 o GT1	<b>GT1</b>
<b>Resistència immersió (D)</b>	3 dies 50°C	Aspecte	Correcte	<b>Correcte</b>
		Contrast	$\geq 4$ escala de grisos	<b>5</b>
	+24h a 23°C	Adherència	GT0 o GT1	<b>GT1</b>

Taula 6.7. Resultats de les proves per a Resina B-A

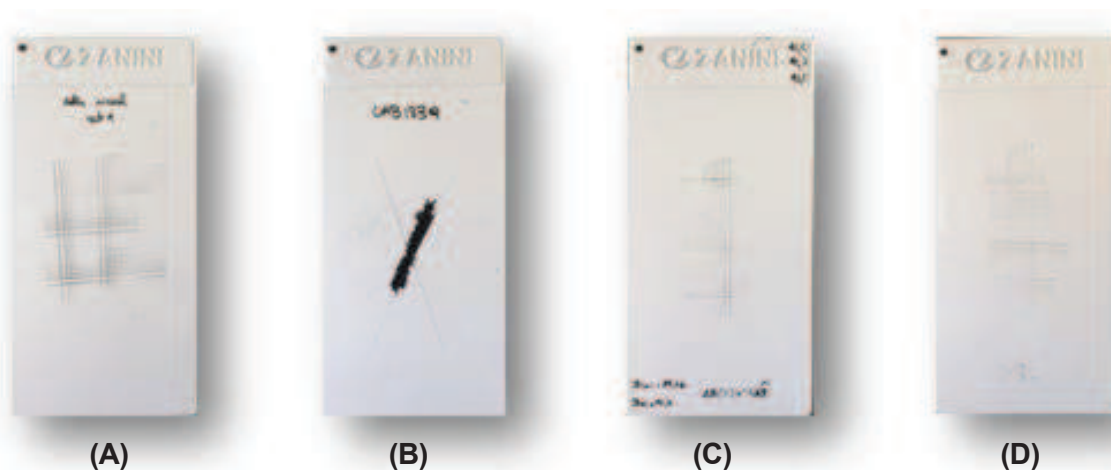


Figura 6.8. Plaques Resina B-A després d'assaigs



Resina B-B

	Característiques		Exigències	Valors LAB.Zanini
<b>Adherència inicial (A)</b>	-		GT0 o GT1	<b>GT1</b>
<b>Resistència neteja a alta pressió (B)</b>	65bar 70°C 100mm 30segons Amb lesions	Aspecte	Categoria 1: descamació 1 mm d'ample	<b>Categoria 1 amb descamació de 8-9 mm</b>
		Contrast	Categoria 2 i 3: descamació $\leq 10\text{mm}^2$	
<b>Resistència envelliment per calor (C)</b>	7dies a 85°C	Aspecte	Correcte	<b>Correcte</b>
		Contrast	$\geq 4$ escala de grisos	<b>5</b>
	+24h a 23°C	Brillantor	$\leq 15\%$	<b>0,5%</b>
		Adherència	GT0 o GT1	<b>GT1</b>
<b>Resistència immersió (D)</b>	3 dies 50°C	Aspecte	Correcte	<b>Correcte</b>
		Contrast	$\geq 4$ escala de grisos	<b>5</b>
	+24h a 23°C	Adherència	GT0 o GT1	<b>GT1</b>

Taula 6.8. Resultats de les proves per a Resina B-B

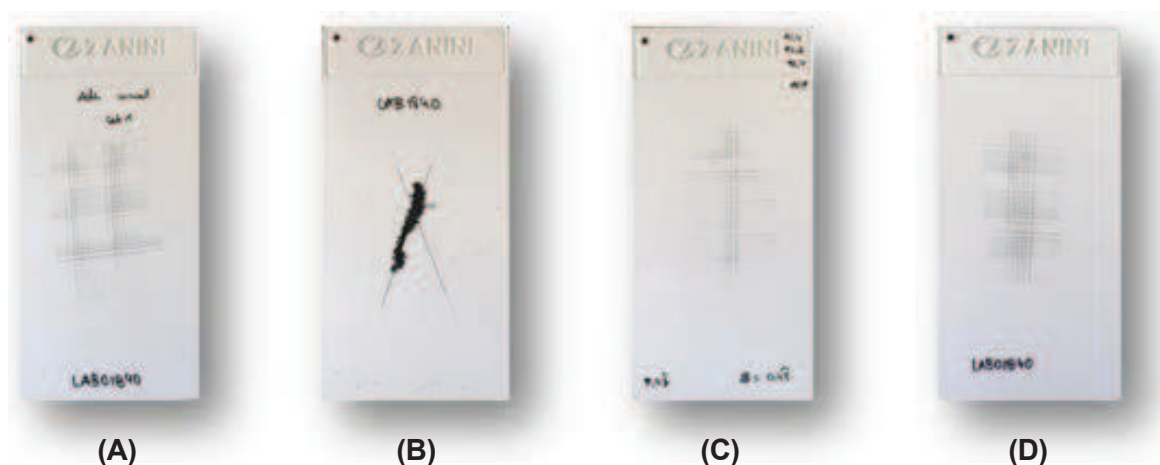


Figura 6.9. Plaques Resina B-A després d'assaigs

Com a conclusió dels resultats obtinguts en el quadern de càrregues, s'observa que totes les imprimacions han passat satisfactòriament els assaigs d'adherència inicial, resistència a l'envelliment per calor i a la resistència a la immersió. D'altra banda, cap ha passat la prova de resistència a la neteja a alta pressió. Tot i això, es veuen diferències significatives amb els resultats d'aquesta última prova:

- Imprimacions Resina A + CPOX: pateixen una descamació molt superior al límit permès en la categoria 2/3 de  $10 \text{ mm}^2$ . Això fa concloure que és difícil millorar aquest resultat.
- Imprimacions Resina B-A i B-B: s'han obtingut millors resultats que amb les primeres formules, la descamació resultant no està molt lluny del límit permès i estan classificades dins de la categoria 1.

## 6.4. Correlació dels resultats

Un cop realitzat l'anàlisi de cada prova, es poden apreciar relacions entre elles que verifiquen els resultats obtinguts:

- Els resultats de la prova de resistència a la neteja a alta pressió es poden relacionar amb els de la determinació de l'adherència quantitativa; l'esforç a tracció necessari per arribar a la ruptura en les dues primeres imprimacions és menor que amb les imprimacions amb la resina B i coincideix amb la descamació produïda al aplicar el raig d'aigua a pressió, que és molt major en les imprimacions amb la resina A que amb la B.
- La mullabilitat que proporcionen les imprimacions són les adequades per proporcionar adherència entre la capa base i la imprimació. S'ha observat que els angles de contactes són menors de  $90^\circ$  amb 4 dissolucions diferents, i tan les adherències inicials com les resistències a l'envelliment per calor i a la immersió i la resistència a la neteja a alta pressió corroboren aquest fet. Tot i haver presentat algunes fallades, mai s'ha observat una manca d'adherència entre la capa base i la imprimació, la causa de la fallada sempre s'ha donat entre la imprimació i el polipropilè. L'afinitat entre el base-coat i la imprimació és major que entre la imprimació i el polipropilè.



## 7. Impacte econòmic

### 7.1. Comparativa econòmica de les imprimacions formulades

Per tal d'estudiar la viabilitat econòmica de les imprimacions formulades, s'ha fet una comparativa entre la imprimació Zanidur 2923-012, les imprimacions definitives a partir d'aquesta afegint les poliolefines clorades i les noves imprimacions a partir de la resina B, excloent les imprimacions que no han passat la prova d'adherència del bloc 1.

El cost total s'ha calculat sobre el percentatge total de cada imprimació. Tot i que, en la Taula 7.1, s'han agrupat matèries primeres amb preus diferents com els dissolvents, els pigments, additius i càrregues per respectar el "know-how" de la companyia, s'ha realitzar el càlcul tenint en compte el percentatge real de cada matèria primera.

Matèries primeres	Preu [€/kg]	Zanidur 2923-012	Resina A CPO 1	Resina A CPO 2	Resina B-A	Resina B-B
Resina A	7,2431	58	58	58		
Resina complementaria	5,1	5	5	5		
Resina B	9,5				55	56
Carregues	2,118	18,1	18,1	18,1	7,8	7,8
Additius	44,679				1,3	0,3
Bases pigmentaries	28,73				18	
Pigments en pols	8,65	13	13	13		13
Mescla de dissolvents	7,802	5,9	5,9	5,9	20,9	22,9
Flash primer 1	9,95		30			
Flash primer 2	5,6			40		
Enduridor	4,85	12,5	12,5	12,5		
<b>TOTAL %</b>		112,5	142,5	152,5	103	100
<b>COST [€/Kg]</b>		<b>2,58</b>	<b>3,37</b>	<b>4,13</b>	<b>7,44</b>	<b>6,34</b>

Taula 7.1. Comparativa econòmica entre les imprimacions

Com era d'esperar, s'ha efectuat un encariment de les noves formulacions. La Resina A + CPO1 i Resina A + CPO2, que parteixen de la imprimació Zanidur 2923-012, han suposat un sobrecost de 0,79 €/kg i 1,55 €/kg, respectivament, comparant-les amb la imprimació genèrica.

Pel que fa les imprimacions resines B-A i B-B, no es poden comparar econòmicament sense tenir en compte els diferents processos de fabricació. El cost que suposa el temps de molí necessari per a la imprimació Resina B-B, fa augmentar el cost de producció d'aquesta, però com que en aquest treball s'ha realitzat el procés a petita escala, el cost que ha suposat no és equiparable amb el que resultaria en la realitat, i per tant, no es pot acabar de calcular el sobrecost que suposen.

Tot i això, observant i/o intuïnt els sobre-costos que generen, les imprimacions no superen els 10 €/kg. És d'interès econòmicament per l'empresa ja que es tracta d'un producte nou d'ús concret i molt específic que en el mercat rondaria al voltant dels 10-20 €/kg, com ho fan les imprimacions que proporcionen prestacions singulars que ja s'usen a la companyia.

## 7.2. Cost del projecte

Per conèixer una aproximació del cost total necessari per desenvolupar el projecte, s'han estudiat tres vessants: la material, la de recursos i energia i la personal.

El material inclou les llaunes i gots necessaris per la preparació de les versions d'imprimacions que s'han estudiat, els guants de protecció i les plaques planes de polipropilè. També, s'ha contemplat el dissolvent de neteja i el cost de les imprimacions formulades.

Respecte els recursos i energia, s'ha calculat el cost de les instal·lacions i els equips emprats tenint en compte l'ocupació d'aquests segons la importància de l'empresa, el desgast que han pogut suposar els assajos i el consum elèctric. No s'han tingut en compte tots els equips emprats, com per exemple, els agitadors, les balances o l'equip d'analitzador d'humitat electrònic ja que no són significatius en comparació amb les instal·lacions i equips que s'han tingut en compte.

Finalment, pel que fa al cost de personal, es basa en els salaris bruts de les persones que intervenen directament a l'estudi; el enginyer responsable de la realització del projecte, el director que dóna suport i el supervisa i el personal de laboratori encarregat de realitzar les proves del quadern de càrregues. És la part més significativa en front de les altres dues vessants, del cost total que suposa.

Els costos desglossats es poden observar a la següent Taula 7.2:

Material			
	Quantitat [u]	Preu unitari [€/u]	Cost [€]
Llaunes 1kg	17	0,52	8,84
Llaunes 4 kg	4	1,25	5
Guants (caixa)	2	4,12	8,24
Gots de PS per preparació	320	0,02	6,4
Plaques planes de PP	186	0,03	5,58
	Quantitat [kg]	Preu [€/kg]	Cost [€]
Dissolvent per neteja (MEK)	20	1,53	30,6
Zanidur 2923-012	1	2,58	2,58
Resina A + Additiu S	3	2,9	8,7
Resina A + CPO1	9	4,13	37,17
Resina A + CPO2	9	3,37	30,33
Resina B-A	5	7,45	37,25
Resina B-B	5	6,34	31,7
Enduridor	2,75	4,51	12,40
Diluent	6,28	1,68	10,55
Recursos i energia			
	Hores [h]	Preu [€/h]	Cost [€]
Cabina de pintat	46	25	1150
Laboratori de preparació	38	3,5	133
Laboratori d'asasigs	72	9	648
Estufa de curat	19	1,25	23,75
Robot	16	20	320
Personal			
	Hores [h]	Salari [€/h]	Cost [€]
Enginyer	400	6	2400
Director	50	31,25	1562,5
Personal de laboratori	8	13,5	108
TOTAL [€]			6580,59

Taula 7.2. Cost en material, recursos i energia i personal

El cost aproximat del projecte ha estat de **6.580€**.



## 8. Impacte ambiental

### 8.1. Gestió de residus

Tots els residus de producte que s'han generat s'avoquen a un dipòsit per a realitzar un tractament de residus orgànics extern. Mensualment es realitza la recollida d'aquests residus i l'empresa externa facilita un nou dipòsit per reomplir de nou. Aquest dipòsit es troba situat a una zona aïllada, confinada i preparada per retenir qualsevol tipus de fuga de producte o vessament.

Les llaunes metàl·liques s'avoquen a un contenidor especial per aquestes, i una empresa externa també s'encarrega del tractament pertinent.

La resta de residus, com paper, guants i gots de plàstics sense producte, s'avoquen directament al contenidor de residus banals.

### 8.2. Emissions de COV

Un compost orgànic volàtil, COV, és tot aquell compost orgànic que tingui una pressió de vapor de 0,01 kPa o més a 293,15 K, o que tingui una volatilitat equivalent en les condicions de particulars d'ús.

L'ús de dissolvent orgànics en determinades pintures i vernissos, poden donar lloc a emissions de COV que generen contaminació atmosfèrica degut a la contribució d'aquests compostos a la formació d'ozó troposfèric.(26) Conseqüentment, el contingut de COV en aquests productes ha de reduir-se, en la mesura que sigui tècnica i econòmicament possible, tenint en compte les condicions climàtiques.

Per tal de reduir els efectes directes o indirectes de les emissions de COV sobre el medi ambient i la salut de les persones, es va crear el Real Decret 117/2003, per limitar les emissions de COV degudes al ús de dissolvents en les instal·lacions que utilitzen determinades quantitats de dissolvents pel desenvolupament de les seves activitats, i el Real Decret 227/2006 que limita aquesta emissió en determinades pintures i vernissos i en productes de la renovació del acabat de vehicles.(27)(28)



Segons el R.D 117/2003, annex II, està permès un màxim d'emissió de pintat de plàstics de 50 mg·C/Nm<sup>2</sup> al forn d'assecat i curat, i de 75 mg·C/ Nm<sup>2</sup> a cada cabina de pintat. Zanini, al dia d'avui, compleix amb la normativa i es realitza un control anual, tan intern com extern, per a que continuï sent així.

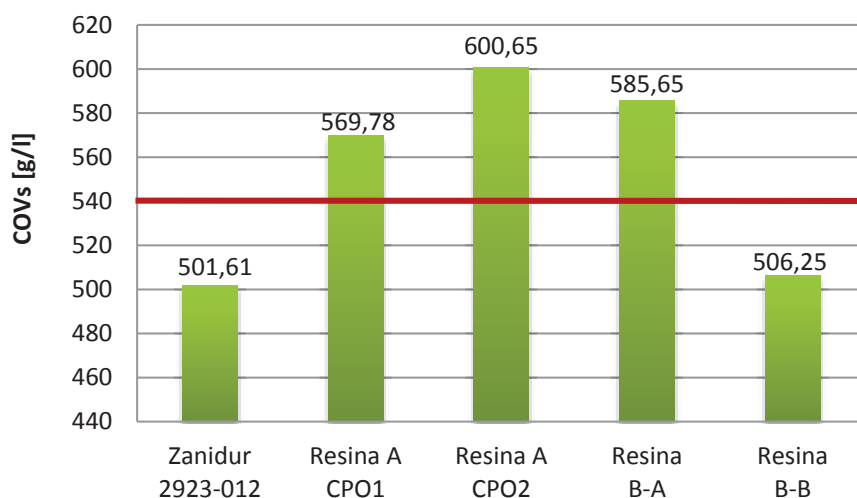
Respecte les emissions de les imprimacions preparades en aquest treball, s'han calculat els COV de cada un dels components presents a les formulacions i el total d'aquestes. Els càlculs desglossats es troben al annex C.

El límit d'emissions de COV per a imprimacions per a plàstics per acabats de vehicles segons el R.D. 227/2006 és de 540 g/l. Comparant amb les imprimacions formulades, s'observa que gairebé totes superen lleugerament el límit establert i per tant, en accions properes s'haurà de procurar baixar aquestes emissions per a que els productes generats siguin viables ambientalment. (Taula 8.1)

Imprimacions	COV [g/l]
Zanidur 2923-012	501,61
Resina A-CPO1	569,78
Resina A-CPO2	600,65
Resina B-A	585,65
Resina B-B	506,25

*Taula 8.1. Contingut d'orgànics volàtils en les imprimacions*

## Emissió de COV



Gràfic 8.1. Comparativa d'emissions entre les imprimacions

En el Gràfic 8.1, s'observa que la imprimació que actualment Zanini consumeix (la Zanidur 2923-012) compleix la normativa establerta però al afegir-li un 30% o 40% de poliolefina clorada fa augmentar l'emissió de COV superant el límit legal. Tenint en compte els resultats d'adherència obtinguts, no hi ha gaire marge d'actuació per a poder disminuir les emissions d'aquests dos productes. Tot i això, es podria provar d'augmentar la promoció d'adherència augmentant la proporció de CPO i extraient els dissolvents que s'utilitzen per a la fabricació de Zanidur 2923-012. Això es podria realitzar ja que la fluïdesa que proporcionen aquests dissolvents la proporcionaria la solució de poliolefina clorada, i baixaria dràsticament l'emissió de COV que suma.

D'altra banda, tenint en compte que la diferència principal entre les imprimacions Resina B-A i Resina B-B és la manera de proporcionar el color, es podrien disminuir les emissions de COV de la Resina B-A disminuint el percentatge en fórmula de bases pigmentaries però mantenint la relació per no variar el color. Ara per ara, amb un 18%, fa augmentar 115 g/l les emissions.

### 8.3. Emissions de gasos contaminants

Un altre aspecte ambiental important a considerar és la emissió de gasos contaminants degut al consum energètic.

Segons “El Observatorio de la Electricidad” en el seu butlletí del novembre de 2015, estableix el rati de generació d'emissions de diòxid de carboni, diòxid de sofre i òxid de nitrogen en funció del consum energètic (29). El consum dels equips utilitzats i el temps d'ús aproximat són els següents: (Taula 8.2)

	Consum [kW]	Temps d'ús [h]	Total [kW·h]
<b>Robot</b>	9,6	16	153,6
<b>Cabina de pintat</b>	6	46	276
<b>Molí</b>	3,68	5	18,4
<b>Agitadors</b>	0,12	38	4,56
<b>Estufa</b>	4	19	76

*Taula 8.2. Equips que generen consum energètic*

El consum energètic total ha sigut de **528,56 kW·h**

Les emissions atmosfèriques totals de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> en el mes de octubre, que es quan es van realitzar la majoria de preparacions dels productes i les proves de pintat, són:

Emissions específiques	Consum [kW·h]	Total
0,257 kg/kWh de CO <sub>2</sub>	528,56	<b>135,84 kg</b>
0,59 g/kWh de SO <sub>2</sub>	528,56	<b>311,85 g</b>
0,403 g/kWh de NO <sub>x</sub>	528,56	<b>213,01 g</b>

*Taula 8.3. Emissions específiques del sistema elèctric totals*

## Conclusions

Després de realitzar un estudi de diversos productes d'interès al mercat, i de formular, preparar i aplicar les imprimacions desenvolupades s'han obtingut 4 formulacions que:

- ❖ Inicialment proporcionen una bona adherència sobre el polipropilè, proveeixen de suficient cobriment per minorar els defectes d'injecció i són repintables, però que no acaben de complir tots els requisits per a la utilització d'aquests productes.
- ❖ La única prova del quadern de càrregues a la que han estat sotmeses les imprimacions d'estudi i no han superat, és la de resistència a la neteja a alta pressió. Les imprimacions anomenades Resina A + CPO1 i Resina A + CPO2 han obtingut els pitjors resultats i les denominades Resina B-A, Resina B-B s'acosten al límit de descamació permès per a considerar-les funcionals.
- ❖ El sobre-cost que generen les imprimacions desenvolupades respecte la imprimació Zanidur 2923-012 era esperat i són costos viables per a la companyia, ja que, són productes destinats a un ús concret i específic, i es troben per sota dels preus de mercat.
- ❖ Pel que fa a les emissions de compostos orgànics volàtils, la Resina B-B és la única que compleix amb el límit legal. Tenint en compte els components que podrien ser substituïts o reduïts a proporcions menors, deixen en dubte la viabilitat mediambiental de les Resines A + CPO1 i Resina A + CPO2. La Resina B-B conté una gran proporció de bases pigmentàries que es podria disminuir, sense que el color que proveeix es vegi afectat, i així poder disminuir les emissions de COV.

Tot i que els resultats obtinguts en aquest estudi no han sigut del tot favorables, la línia d'actuació per tal d'assolir l'objectiu sembla ser que és la correcta. S'ha observat que les imprimacions estudiades promouen una adherència molt superior a la Zanidur 2923-012 i un cop analitzat un primer comportament d'aquestes, s'ha de continuar treballant per a l'obtenció d'una imprimació que tingui la capacitat d'adherir-se directament sobre el polipropilè i superi totes les proves del quadern de càrregues.



## Accions properes

Les accions proposades a curt termini són:

- ❖ Augmentar el valor obtingut de la resistència que ofereixen les imprimacions al aplicar un esforç a tracció. Actualment s'han obtingut valors de 1,5-2 MPa. Per exemple, es podria perfilar les propietats d'adherència afegint una resina complementaria o augmentant la proporció de resina B a les imprimacions que la contenen.
- ❖ La necessitat de reduir l'emissió de COV fins a complir els límits legals. Concretament a la resina B-B es podria disminuir el percentatge de bases pigmentaries i substituir algun dels dissolvents que generin gran emissió de COV per altres que n'emetin menys, però tinguin una taxa d'evaporació similar. Per les imprimacions que parteixen de la Zanidur 2923, es podrien eliminar els dissolvents que conté aquesta i augmentar la fluïdesa incrementant la proporció de CPO.

Altres accions a llarg termini podrien ser:

- ❖ Optimització de les formulacions per la reducció de costos.
- ❖ Càlcul dels costos totals generats en la producció (incluint el cost de la fase de molturació).
- ❖ La formulació d'una imprimació de color gris clar.
- ❖ Un cop trobada una imprimació vàlida per polipropilè, provar sobre poliamida sense pretractar superficialment.



## Agraïments

Agraeixo moltíssim tota la dedicació i el suport al director d'aquest treball i coating engineer de Zanini, Omar Ibrik Ortega. No tan sols m'ha ajudat en tot el que ha sigut possible en la realització d'aquest treball, sinó que ha apostat per mi professionalment, prometo fer tot el possible per estar a l'alçada del que m'espera.

Donar les gràcies també, al Cristóbal Padilla, per transmetre'm part de la seva gran experiència en l'aplicació de pintures, no hi ha res que se li escapi, i al Jerson Jair Peralta per la paciència dipositada en aquella llarga tarda, que tant em va ajudar, parlant d'angles de contacte, adherències i afinitats.

A l'Iñaki Iribarren i a la Georgina Fabregat, per ajudar-me i guiar-me en la realització de les proves d'angle de contacte i d'adherència quantitativa i a la seva disponibilitat per intentar quadrar els meus complicats horaris amb els seus.

Per acabar, als meus pares i germans, que han sigut els responsables de que hagi arribat fins aquí, pel seu suport incondicional i les paraules d'ànim que mai m'han faltat en qualsevol decisió que he pres al llarg d'aquesta etapa.





## Bibliografia

1. Zanini - Excitement for Wheels. A: [en línia]. [Consulta: 25 desembre 2015]. Disponible a: <http://zanini.com/es/>.
2. Globalización | Zanini Excitement for Wheels. A: [en línia]. [Consulta: 25 desembre 2015]. Disponible a: <http://zanini.com/es/globalizacion/>.
3. Carbonell, J.C. *Pinturas y recubrimientos*. [en línia]. Ediciones Díaz de Santos, 2009. ISBN 8479788836. [Consulta: 25 desembre 2015]. Disponible a: <https://books.google.com/books?id=yi1jHIDqlyMC&pgis=1>.
4. Duffy, J. *Auto Body Repair Technology* [en línia]. Cengage Learning, 2015. ISBN 1305176448. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <https://books.google.com/books?id=d6LvAwAAQBAJ&pgis=1>.
5. Giudice, C. i Pereyra, A. *Tecnología de pinturas y recubrimientos* [en línia]. 2009. ISBN 9789872536022. Disponible a: [http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn\\_pinturas/a-tecpin\\_i\\_a\\_v.pdf](http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn_pinturas/a-tecpin_i_a_v.pdf).
6. Resinas Acrílicas | Fabricar Pinturas. A: [en línia]. [Consulta: 25 desembre 2015]. Disponible a: <http://fabricarpinturas.com/blog/resinas-acrilicas.php>.
7. Poliuretano | Tecnología de los Plásticos. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/poliuretano.html>.
8. Síntesis de polímeros. A: [en línia]. Disponible a: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema1.Anexo2.SintesisPOLIMEROS.pdf>.
9. Polyurethane. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.slideshare.net/VahidrezaBitarafhagh/projectpolymer>.
10. Alexander Parkes - Inventor of Synthetic Plastic. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.historyofplastic.com/plastic-inventor/alexander-parkes/>.
11. Historia de los plásticos. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/ENE09/garcia.pdf>.

12. Biografia de Giulio Natta. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/n/natta.htm>.
13. Biografia de Karl Ziegler. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/z/ziegler.htm>.
14. El polipropileno | QuimiNet.com. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.quiminet.com/articulos/todo-acerca-del-polipropileno-4455.htm>.
15. *Automoción: elementos amovibles y fijos no estructurales* [en línia]. Editorial Paraninfo, 2004. ISBN 8497322711. [Consulta: 25 desembre 2015]. Disponible a: <https://books.google.com/books?id=INliNwh5ug8C&pgis=1>.
16. Polipropileno | Tecnología de los Plásticos. A: [en línia]. [Consulta: 28 desembre 2015]. Disponible a: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/polipropileno.html>.
17. Polimerización del polipropileno. A: [en línia]. [Consulta: 28 desembre 2015]. Disponible a: <https://es.scribd.com/doc/45015397/9/Polimerizacion-Ziegler-Natta>.
18. Callister, W.D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volume 1* [en línia]. Reverte, 2002. ISBN 842917253X. [Consulta: 28 desembre 2015]. Disponible a: <https://books.google.com/books?id=gnfPV1txXiUC&pgis=1>.
19. Tema 8. Materiales Poliméricos de interés industrial. A: [en línia]. [Consulta: 29 desembre 2015]. Disponible a: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T8.1-MPyC.Tema8.MaterialesPolimericosInteresIndustrial.pdf>.
20. Preparacion superficial y de superficies de plasticos. A: [en línia]. [Consulta: 29 desembre 2015]. Disponible a: <http://www.losadhesivos.com/preparacion-superficies-plastico.html>.
21. KREMLIN. Guía de selección 2003–2004. A: *SKM Española S.A. 2003*. p. 173-174.
22. Analisis termogravimetrico. A: [en línia]. Disponible a: [http://www.upct.es/~minaeees/analisis\\_termogravimetrico.pdf](http://www.upct.es/~minaeees/analisis_termogravimetrico.pdf).
23. FANUC PaintMate industrial robots. A: [en línia]. [Consulta: 6 gener 2016]. Disponible a: <http://www.fanuc.eu/es/en/robots/robot-filter-page/paint-series>.

24. *Adherencia\_UNE-EN\_ISO\_24092013*. 2013.

25. Renault. Cahir des charges - Revêtements de peinture sur pieces exterieures de carrosserie en plastique. A: .

26. El ozono troposférico. Departamento de Territorio y Sostenibilidad. A: [en línia]. [Consulta: 6 gener 2016]. Disponible a: [http://mediambient.gencat.cat/es/05\\_ambits\\_dactuacio/atmosfera/qualitat\\_de\\_laire/avaluacio/campanya\\_ozo/que\\_es\\_lozo\\_troposferic/](http://mediambient.gencat.cat/es/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laire/avaluacio/campanya_ozo/que_es_lozo_troposferic/).

27. *Real Decreto 227/2006* [en línia]. 2006. 2006. Disponible a: <http://www.boe.es/boe/dias/2006/02/25/pdfs/A07776-07781.pdf>.

28. *Real Decreto 117/2003* [en línia]. 2003. 2003. Disponible a: <https://www.boe.es/boe/dias/2003/02/07/pdfs/A05030-05041.pdf>.

29. WWF España - Observatorio de la electricidad. A: [en línia]. [Consulta: 27 desembre 2015]. Disponible a: [http://www.wwf.es/que\\_hacemos/cambio\\_climatico/nuestras\\_soluciones/energias\\_renovables/observatorio\\_de\\_la\\_electricidad/](http://www.wwf.es/que_hacemos/cambio_climatico/nuestras_soluciones/energias_renovables/observatorio_de_la_electricidad/).



Nom de l'estudiant

Treball de Fi de Grau  
**Enginyeria Química**

## **Desenvolupament d'una imprimació per polipropilè sense pretractament superficial**

**ANNEX A: Propietats del polipropilè**

**ANNEX B: Quadern de càrregues Renault**

**ANNEX C: Càlcul dels compostos orgànics volàtils**

Titulació

**Autor:**

Judit Borràs Vicente

**Director/s:**

Omar Ibrik Ortega

**Ponent:**

Jose Ignacio Iribarren Laco

**Convocatòria:**

Gener 2016



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Mes Any

## SUMARI

**ANNEX A: Propietats del polipropilè \_\_\_\_\_ 87**

**ANNEX B: Quadern de càrregues Renault \_\_\_\_\_ 91**

**ANNEX C: Càlcul de compostos orgànics volàtils \_\_\_\_\_ 97**





## **ANNEX A: Propietats del polipropilè**





## DATA SHEET

### HAIPLEN H30 G4

Polypropylene homopolymer glass fiber reinforced 20%.

Available: all colors, UV stabilized (L), heat stabilized (H), laser printable (LP), detergent stabilized(D).

<b>Pre-heater:</b>	<b>DRYING - conditions</b> 70-90°C X 3 h	<b>Melt temperature:</b>	220-250°C
<b>Dryer:</b>		<b>Mould temperature:</b>	50-70°C
		<b>Rate of injection:</b>	MEDIUM

PROPERTY	METHOD	DIN	ISO	ASTM	unit	VALUE	condition
<b>ELECTRICAL</b>							
Tracking Resistance ( CTI - Method A )	IEC 112				Volt	>600	
<b>PHYSICAL</b>							
Melt Flow Index		5373	R292	D123	g/10'	5	230°C 2160gr
Density ( 23 °C )		5347	R118	D792	Mg/m^3	1,05	
Water Absorption ( 24h / 23°C )		5349	R62	D570	%	0,1	
Mould Shrinkage (Parallel)				D955	%	0,3-0,6	
Mould Shrinkage (Normal)				D955	%	0,8-0,9	
<b>MECHANICAL</b>							
IZOD Notched Impact		-	180	D256	J/m	45	
Flexural Modulus		5345	R178	D790	N/mm^2	4000	
Elongation at Break		5345	R527	D638	%	10	
Tensile Yield Strength		5345	R527	D638	N/mm^2	40	
<b>FLAMMABILITY</b>							
Oxygen index				D286	%	21	
Flame Behaviour ( 1,6 mm )	UL 94					HB	
Glow Wire Test ( 3,2 mm )	IEC 695-2-1				°C	650	
Rate of flame spread	FMVSS 302	-	-	-	mm/min	<100	
<b>THERMAL</b>							
VICAT Temperature ( 1 kg )		5346	R306	D152	°C	155	
VICAT Temperature ( 5 kg )		5346	R306	D152	°C	115	
Heat Deflection Temperature ( 1,82 N/mm^2 )		5346	R75	D648	°C	120	
Heat Deflection Temperature ( 0,45 N/mm^2 )		5346	R75	D648	°C	155	

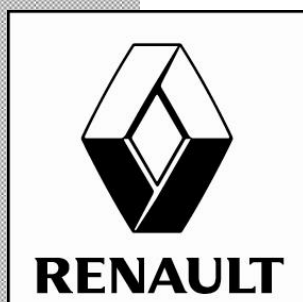
These value are for natural color only. Colorant or other additives may alter some or all of these property. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design.



## **ANNEX B: Quadern de càrregues Renault**



# CAHIER DES CHARGES



47 - 03 - 003 / - - M

**REVETEMENTS DE PEINTURE SUR PIECES  
EXTERIEURES DE CARROSSERIE EN PLASTIQUE**

**Normalisation Renault Automobiles  
DPMI / Service 67250**

## 1. OBJET

Le présent cahier des charges a pour objet les caractéristiques exigées pour les revêtements de peinture, appliqués sur les pièces plastiques extérieures de carrosserie.

Il exclut cependant les pièces plastiques peintes avec la gamme peinture caisse (exemple : aile, trappes à carburant,...) pour lesquelles il faut se reporter à la BMIR V5309-2014-006 et au cahier des charges 46 05 001.

Ces pièces peuvent avoir un aspect de surface lisse ou grainé.

**Sauf spécifications particulières, les teintes dites « directes » (sans vernis) « monocouche » (ton chrome, teinte type 205.23 ou pierre à fusil par exemples) ou « bicouches » (apprêt + base brillant direct) doivent respecter les exigences liées aux peinture revêtues d'un vernis standard (ou teintes « tri-couches »).**

## 2. CONDITIONS GENERALES

### 2.1. RESPONSABILITE DU FOURNISSEUR

Les dispositions de la norme 00-10-415 "Réalisation et fourniture des produits - Prescriptions générales" s'appliquent en totalité au présent cahier des charges, sauf dispositions contraires expresses et écrites.

### 2.2. AGREMENT

Se reporter au cahier des charges « Pièces accessoires extérieures » 32-09-038, aux cahiers des charges de la pièce et/ou à la norme 00-10-001 "Agrément des produits" et la norme 03-30-006 couleurs des accessoires extérieurs "ton caisse" procédure de validation.

En tout état de cause, et en cas de litige, les exigences du CdC 47-03-003 prévalent sur toutes autres exigences.

## 3. CARACTERISTIQUES EXIGEEES

Toutes les caractéristiques doivent être déterminées sur les revêtements :

- soit 7 jours au moins à température ambiante après leur application,
- soit après un délai de 52 heures, en appliquant sur les pièces ayant été préalablement peintes selon le processus de mise en peinture standard, le vieillissement suivant le cycle :
  - . 24 heures à température ambiante,
  - . 16 heures à la température de 70 °C ± 2 °C dans une enceinte de chaleur sèche
  - . 12 heures au minimum, à température ambiante.

### Notas :

***Voir l'annexe 4 pour le plan de validation laboratoire type à respecter pour l'agrément par RENAULT de tout nouveau produit (apprêt ou primaire, teintes, vernis) présenté par un fournisseur de peinture.***

***Voir l'annexe 5 pour le plan de validation type à respecter pour la caractérisation des pièces peintes. Le plan de validation pour chaque pièce peinte (en tenant compte aussi des spécificités des sites et process de mise en peinture) devra être conforme au plan de validation type de ce présent Cahier des charges. Voir aussi la possibilité de croiser les essais pour simplifier ce dernier en fonction des teintes, du process peinture et du type de pièces (c'est-à-dire de ne pas réaliser l'ensemble des essais sur chaque pièce et sur chaque teinte).***



### 3.2.2. Adhérence par quadrillage

L'adhérence du feuil de peinture est réalisée en tout point de la pièce peinte non découpée suivant la norme NF EN ISO 2409 (voir NOTA) et ceci jusqu'aux bords de la pièce (dans les limites de faisabilité de la méthode d'essai).

Avant d'effectuer l'essai, l'échantillon (plaquette peinte) ou la pièce doivent être dégraissés avec un produit n'altérant pas le revêtement peinture.

L'adhérence doit correspondre à la catégorie 0 ou 1 ; un transfert de particules du revêtement sur le ruban adhésif peut être admis le long des incisions.

***Pour l'agrément d'un nouveau produit (apprêt ou primaire, teintes, vernis), le fournisseur de peinture devra réaliser au minimum 6 quadrillages sur l'ensemble de la plaque de validation***

**NOTA :** L'essai est réalisé avec un ruban adhésif présentant une adhésivité comprise entre 6 N/cm et 7,5 N/cm mesurée conformément à la norme NF EN 1939 (référence 2525 de chez le Fournisseur 3M, ou tout autre produit dont l'équivalence a été démontrée).

### 3.2.3. Résistance à l'action des brosses de lavage

Cette caractéristique est exigée pour tous les types de revêtements (vernis brillants ou satinés, teintes monocouches ou bicouches) appliqués sur des pièces lisses ou grainées.

Elle est appréciée selon la méthode d'essai D24 5359 sur des plaques laboratoire ou morceaux de pièces plans. Si la forme de la pièce rend impossible l'essai, appliquer sur plaques dans le process de la ligne.

La perte de brillant admise, doit être inférieure ou égale à 15 % pour les revêtements standards (vernis brillants ou satinés, teintes à brillant « direct » monocouches ou bicouches) et être inférieure ou égale à 10% pour les vernis HD (haute durabilité).

Pour les vernis Haute Durabilité, les validations sont complétées par un vieillissement WOM de 1008H suivant la méthode d'essai D27 1911. La perte de brillant admise, doit être inférieure ou égale à 20 %.

### 3.2.4. Tenue au nettoyage à haute pression

La tenue au nettoyage à haute pression est déterminée selon la méthode d'essai D25 2018.

Le revêtement de peinture doit être préalablement blessé jusqu'au support.

Réaliser les essais sur toute la surface des pièces.

Une attention toute particulière doit être portée aux zones limites de marouflage peinture (gouge de peau de bouclier en plastique, par exemple). Cependant, dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'inciser le revêtement de peinture.

En cas de décollement, seules les catégories décrites dans le tableau ci-dessous sont acceptées :

<b>ESSAIS REALISES AVEC BLESSURE</b>	Catégorie 1 avec largeur du décollement $\leq 1$ mm
	Catégories 2 et 3 avec une surface totale de décollement $\leq 10$ mm <sup>2</sup>
<b>ESSAIS REALISES SANS BLESSURE</b>	Catégorie 1 avec largeur du décollement $\leq 1$ mm

***Nota : Pour l'agrément d'un nouveau produit (apprêt ou primaire, teintes, vernis), le fournisseur de peinture devra réaliser le test au minimum sur 3 échantillons.***

### 3.3.4. Vieillessement à la chaleur

Les pièces peintes sont soumises à un vieillissement à la chaleur selon la méthode d'essai D47 1165-D-7, après conditionnement pendant une durée minimale de 24 h à  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  et  $50\% \pm 5\%$  d'humidité relative.

Après essai, aucune variation de l'adhérence par quadrillage (§ 3.2.2.) ne doit être observée. De plus, le revêtement ne doit présenter aucune fissure et la dégradation de son aspect, cotée au moyen de l'échelle des gris (selon la norme NF EN 20105-A02), doit correspondre à un indice supérieur ou égal à 4.

La variation de brillant, déterminée selon la méthode d'essai D25 1413, doit être :

- inférieure ou égale à 5 % pour les peintures avec vernis brillant.
- inférieure ou égale à 15 % dans le cas de peintures non vernies (teintes à brillant « direct » monocouche ou bicouches), pour les finitions camaïeu (pièces grainées) ou avec vernis satiné,

### 3.3.5. Tenue à l'immersion

Les essais sont à réaliser sur la pièce entière.

Le revêtement est incisé en forme de "X" jusqu'au support. La longueur de chaque branche du "X" doit être inférieure ou égale à 5 cm, en veillant à ne pas inciser le revêtement à moins de 1 cm du bord de la pièce.

La pièce (ou de l'échantillon laboratoire) est exposée à une tenue à l'immersion pendant 3 jours à  $50\text{ °C}$  selon le principe de la méthode d'essai D23 1327.

Immédiatement après l'exposition, un micro cloquage du revêtement est admis.

La pièce sortie du bac d'immersion est conditionnée pendant 24H à  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  et  $50\% \pm 5\%$  d'humidité relative. A la suite de quoi, l'aspect de cette pièce est comparé à celui de l'échantillon neuf.

La couleur du revêtement sur toute la pièce, ne doit pas avoir évoluée (voir § 3.1.1.)

L'adhérence doit rester conforme (voir § 3.2.2.).

Le micro cloquage éventuel doit avoir disparu.

La variation de brillant, déterminée selon la méthode d'essai D25 1413, doit être :

- inférieure ou égale à 5 % pour les peintures avec vernis brillant,
- inférieure ou égale à 15 % dans le cas de peintures non vernies (teintes à brillant « direct » monocouche ou bicouches), pour les finitions camaïeu (pièces grainées) ou avec vernis satiné,

## **ANNEX C: Càlcul de compostos orgànics volàtils**



Productes	VOCs producte (g/l)	%	COV fórmula
<b>Resina A + CPO1</b>			
Zaniur 2923-012	501,61	100	501,61
Poleolefina clorada 1	797	30	239,10
	<b>TOTAL</b>	<b>130</b>	<b>569,78 g/l</b>
<b>Resina A + CPO2</b>			
Zaniur 2923-012	501,61	100	501,61
Poliolefina clorada 2	848,25	40	339,30
	<b>TOTAL</b>	<b>140</b>	<b>600,65 g/l</b>
<b>Resina B-A</b>			
Resina B	528	53,4	281,95
Dissolvent 1	801	3,79	30,36
Dissolvent 2	967	6,8	65,76
Dissolvent 3	880	6,8	59,84
Dissolvent 4	942	2,91	27,41
Càrrega 1	0	6,8	0
Càrrega 2	0	0,78	0
Base pigmentaria blanca	682,44	14,56	99,36
Base pigmentaria negra	569	2,91	16,56
Additiu 1	214	0,97	2,08
Additiu 2	813,75	0,29	2,36
	<b>TOTAL</b>	<b>100,01</b>	<b>585,62 g/l</b>
<b>Resina B-B</b>			
Resina B	528	56	295,68
Dissolvent 1	801	3,9	31,24
Dissolvent 2	967	9	87,03
Dissolvent 3	880	7	61,60
Dissolvent 4	942	3	28,26
Càrrega 1	0	7	0
Càrrega 2	0	0,8	0
Base pigmentaria blanca	0	12	0
Base pigmentaria negra	0	1	0
Additiu 2	813,75	0,3	2,44
	<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>506,25 g/l</b>